

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA



POSGRADO DE INGENIERÍA DE PROCESOS

RECUPERACIÓN ÓPTIMA DE ENERGÍA DE FUENTES DE BAJA TEMPERATURA BAJO CONDICIONES DE INCERTIDUMBRE

TESIS PRESENTADA POR MARÍA MAGDALENA SANTOS RODRÍGUEZ
PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN INGENIERÍA DE PROCESOS

2017

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Índice general

Agradecimientos	7
1. Introducción	8
1.1. Estado del Arte	11
1.1.1. Ciclo Rankine Orgánico para recuperar energía residual	11
1.1.2. Selección de fluidos de trabajo orgánicos	12
1.1.3. Diseño de Mezclas como fluidos de trabajo	13
1.1.4. Incertidumbre	14
1.2. Justificación	15
1.3. Planteamiento del problema	16
1.4. Hipótesis	16
1.5. Objetivos	16
1.5.1. Objetivo General	16
1.5.2. Objetivo Específicos	17
1.6. Metodología	17
2. Marco Teórico General	18
2.1. Ciclo Rankine Orgánico (ORC)	18
2.2. Fluidos Orgánicos	19
2.3. Incertidumbre	22
2.4. Optimización estocástica	22
2.4.1. Formulación de escenarios	22
2.4.2. Valor esperado	23
2.4.3. Here and Now/Wait and see	23
2.5. Medidas de desviación y análisis de riesgo	24
2.5.1. Varianza	24
2.5.2. Valor en riesgo (VaR)	25
2.5.3. Valor en riesgo condicional (CVaR)	25

3. Formulación del Modelo Físico y Optimización	28
3.1. Función Objetivo	28
3.2. Restricciones	29
3.2.1. Cálculos de entalpía	29
3.2.2. Cálculos de capacidad calorífica	31
3.2.3. Balances de Energía	32
3.2.4. Cálculos de entropía	32
3.2.5. Restricciones de la operación isentrópica	33
3.2.6. Cálculos de volumen comprimido	34
3.2.7. Cálculos del volumen del líquido saturado	34
3.2.8. Cálculos de presión de vapor	34
3.2.9. Cálculos del coeficiente de fugacidad	35
3.2.10. Cálculos de Variables SRK y PSRK	35
3.2.11. Cálculos del coeficiente de actividad	37
3.2.12. Cálculos de equilibrio	38
3.2.13. Fracción mol y composiciones	39
3.2.14. Restricciones de temperatura	39
3.2.15. Restricciones de presión	40
4. Formulación Estocástica	41
4.1. Valor Esperado	42
4.2. Medidas de Riesgo	42
4.2.1. Varianza	43
4.2.2. Valor en riesgo condicional (CVaR)	43
5. Caso de estudio	46
5.1. Optimización Determinística	48
5.2. Optimización Robusta	48
5.3. Optimización estocástica	54
6. Conclusiones	64
6.1. Contribuciones	65
6.2. Trabajo futuro	66
Bibliografía	67

Índice de figuras

1.1. Aplicaciones del ciclo Rankine Orgánico en la industria	9
2.1. Ciclo Rankine orgánico.	19
2.2. Diagrama T-s para componente puro	20
2.3. Diagrama T-s para mezcla	20
2.4. Representación de CVaR y VaR	26
5.1. Curva de competencia de la varianza media para Caso I.	57

Índice de cuadros

5.1. Parámetros para el caso de estudio.	46
5.2. Conjunto de compuestos diseñados como fluidos de trabajo para un ciclo Rankine Orgánico.	47
5.3. Desempeño óptimo de fluidos de trabajo de un solo componente y multicomponente.	48
5.4. Escenarios y probabilidades	49
5.5. Resultados sin incertidumbre.	50
5.6. Caso I. Variabilidad en la temperatura de la fuente de calor $T^{HS,IN}$.	51
5.7. Caso II. Variabilidad en eficiencia de la turbina η_T	52
5.8. Caso III. Variabilidad en eficiencia de la bomba η_P	53
5.9. Caso IV. Variabilidad en la temperatura del fluido de enfriamiento. .	54
5.10. Diseño de información perfecta para Caso I: variabilidad en $T^{HS}(\Xi)$ y fijando $\eta_T(\Xi) = 90\%$	56
5.11. Diseño estocástico para Caso I: variabilidad en $T^{HS}(\Xi)$ y fijando $\eta_T(\Xi) = 90\%$	56
5.12. Diseño de varianza media para Caso I: variabilidad en $T^{HS}(\Xi)$ y fijando $\eta_T(\Xi) = 90\%$	58
5.13. Diseño de CVaR para Caso I: variabilidad en $T^{HS}(\Xi)$ y fijando $\eta_T(\Xi) = 90\%$	59
5.14. Diseño de información perfecta para Caso II: variabilidad en $\eta_T(\Xi)$ y fijando $T^{HS}(\Xi) = 150(^{\circ}C)$	59
5.15. Diseño estocástico para Caso II: variabilidad en $\eta_T(\Xi)$ y fijando $T^{HS}(\Xi) = 150(^{\circ}C)$	60
5.16. Diseño CVaR para Caso II: variabilidad en $\eta_T(\Xi)$ y fijando $T^{HS}(\Xi) = 150(^{\circ}C)$	60
5.17. Diseño estocástico para Caso III: variabilidad en $\eta_T(\Xi)$ y $T^{HS}(\Xi)$. . .	61
5.18. Diseño CVaR ($\alpha = 0,2$) para Caso III: variabilidad en $\eta_T(\Xi)$ y $T^{HS}(\Xi)$	62

5.19. Diseño CVaR ($\alpha = 0,0$) para Caso III: variabilidad en $\eta_T(\Xi)$ y $T^{HS}(\Xi)$	62
---	----

Agradecimientos

Agradezco principalmente a Dios por ayudarme a concluir mis estudios de maestría y realizar este trabajo de tesis. Porque separados de Él nada podemos hacer.

Posteriormente agradezco a mis padres por tanto amor incondicional y a todos mis hermanos por todo el apoyo y cariño.

Agradezco a la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco por abrirme las puertas de su casa abierta al tiempo, así como al posgrado de Ingeniería de procesos y su coordinador el Dr. Hector Puebla Nuñez.

Además quiero dar gracias a mis asesores: Dr. Antonio Flores Tlacuahuac y Dr. Miguel Ángel Gutiérrez Limón por todo lo aprendido durante el desarrollo de mi tesis. Gracias también al Dr. Victor Zavala Tejeda y a la Universidad de Wisconsin-Madison por apoyarme en mi trabajo de investigación durante mi movilidad a Estados Unidos.

Por otra parte agradezco a CONACYT por el apoyo económico otorgado para realizar mis estudios de maestría y a la Red Mexicana de Bioenergía por el apoyo económico brindado durante mi estancia de investigación.

Finalmente quiero dar gracias a todos los amigos que conocí durante estos dos años de maestría, gracias por apoyarme y ayudarme en todo.

Capítulo 1

Introducción

La industria química ha experimentado cambios significativos durante los últimos 25 años debido al aumento del costo de la energía, las regulaciones ambientales que son cada vez más estrictas y la competencia global en el precio del producto y calidad. Una de las herramientas de ingeniería más importantes para abordar estas cuestiones es la optimización. La optimización es el uso de métodos específicos para determinar la más rentable y eficiente solución a un problema o diseño para un proceso[15].

Actualmente hay un gran interés en el uso de energías renovables que sustituyen fuentes de energía tradicionales (combustibles fósiles) las cuales generan problemas ambientales[40]. Estas fuentes de energía alternativa son la energía solar, la energía eólica, la biomasa y el calor geotérmico, así como el uso de calor residual y fuentes de energía de baja temperatura para la producción de electricidad[7, 40].

Una fuente de calor de baja temperatura ($<370^{\circ}\text{C}$) resulta en un alto costo para recuperar por procesos convencionales (ciclo Rankine)[10, 52]. Por lo que muchas aplicaciones en la industria desechan este calor a temperatura relativamente baja[52].

Cerca del 50 % del calor total generado en la industria es de baja temperatura[47]. En la industria del cemento, por ejemplo, 40 % del calor disponible para recuperar es rechazado al ambiente como gases. Estos gases tienen temperaturas en el rango de $215\text{-}315^{\circ}\text{C}$ [54].

Además de acuerdo a un reporte del Departamento de Energía de Estados Unidos (por sus siglas en inglés DOE), en la industria el 33 % de la energía es descargada como calor residual y aproximadamente el 60 % de este calor es de baja temperatura ($<230^{\circ}\text{C}$)[10].

Algunos ejemplos donde se pueden encontrar fuentes de calor de baja temperatura son en la energía solar, en la energía geotérmica, en el calor residual y biomasa, con

rangos de 60-320°C[39, 52, 58]:

- **Energía Solar:** Colectores parabólicos que trabajan a temperaturas bajas <300°C.
- **Energía Geotérmica:** Con rangos de baja temperatura de 60-200°C.
- **Calor residual:** Corrientes líquidas (50-300°C), gases de chimenea (150-180°C), corrientes de vapor (100-250°C), vapores y gases de procesamiento (80-300°C).
- **Biomasa:** Rango de temperaturas de corrientes de salida de sistemas de calor y potencia combinado (CHP) de 150-320°C.

El ciclo Rankine convencional (ciclo de vapor) ha sido utilizado para la generación de electricidad. Estos sistemas utilizan agua como fluido de trabajo, y hacen que la recuperación del calor residual de baja temperatura sea ineficiente y costosa[7].

Sin embargo, la recuperación de calor de fuentes de baja temperatura se puede obtener mediante el uso de un ciclo Rankine orgánico (ORC), donde la fuente de calor de baja temperatura intercambia energía con el fluido de trabajo del ciclo[26, 43].

Las aplicaciones de un ORC en la industria para la recuperación de fuentes de energía de baja temperatura son mostradas en la siguiente figura:

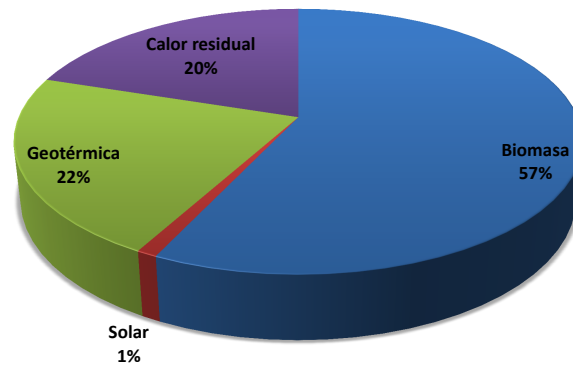


Figura 1.1: Aplicaciones del ciclo Rankine Orgánico en la industria
[52]

EL proceso del ciclo Rankine orgánico es similar al del ciclo Rankine convencional, pero éste utiliza un fluido orgánico en lugar de agua[7, 26]. El ciclo Rankine orgánico consta de un evaporador, una turbina, un condensador y una bomba. Las características de este sistema es que es pequeño y no tiene emisiones de gases, tales como CO_2 , NO_x [58].

Sin embargo se requieren modificaciones en el ciclo de Rankine convencional con el fin de aumentar el rendimiento de generación de energía. El uso de una mezcla de varios componentes como el fluido de trabajo es una posibilidad para la mejora de la eficiencia del ciclo de Rankine para la recuperación de energía a partir de fuentes de calor de baja temperatura. Idealmente, este conjunto de fluidos de trabajo debe apuntar a mostrar propiedades físicas tales como punto de ebullición bajo y alta entalpía de vaporización[43].

Por otra parte, en la mayoría de las situaciones prácticas existe por lo general incertidumbre o desconocimiento del valor preciso o exacto de variables que influyen fuertemente sobre la calidad de un diseño determinado. La estocasticidad o incertidumbre aparece en todos los sistemas, esta puede deberse a carencia de datos confiables, errores de medida o tratarse de parámetros que representan información sobre el futuro[4].

La optimización estocástica es utilizada para precisamente encontrar una decisión óptima en problemas que involucran datos inciertos. En esta terminología, estocástico se opone a determinista y significa que algunos datos son al azar, mientras que la optimización se refiere al hecho de que varias partes del problema se pueden modelar como programas matemáticos lineales o no lineales[48].

El objetivo de este trabajo consiste en formular un problema de diseño con incertidumbre, el cual se aborda con una formulación estocástica del modelo de optimización para la determinación del tipo de componentes en la mezcla de un conjunto previamente seleccionado de compuestos orgánicos, la determinación de la composición óptima de la mezcla y la determinación de las condiciones de procesamiento óptimas del ciclo de Rankine Orgánico.

En principio se puede considerar incertidumbre sólo en algún parámetro de diseño o en varios de ellos. Por lo tanto analizaremos el impacto, sobre la calidad del diseño, de cierto tipo de incertidumbre presente como puede ser la temperatura de la fuente de calor a recuperar, así como en el valor de algunos parámetros de diseño tales como eficiencia de los equipos relacionados. Este tipo de análisis es de gran importancia y utilidad ya que permite obtener diseños que operen bajo condiciones de operación más reales.

1.1. Estado del Arte

En esta sección se mencionarán algunos trabajos de investigación que se han realizado sobre el uso de ciclo Rankine orgánico, fluidos orgánicos y mezclas para la recuperación de energía de fuentes de baja temperatura.

1.1.1. Ciclo Rankine Orgánico para recuperar energía residual

En 1995 Lajorla J. presentó un estudio de la producción de electricidad a partir de calor residual usando un ciclo Rankine orgánico, enfocándose en el diseño del ciclo Rankine orgánico usando un turbogenerador y bomba de tecnología de alta velocidad. El autor realizó prototipos entre 1983 y 1990 utilizando como fluidos de trabajo R114, flurinol-85, tolueno e isobutano y encontró que para temperaturas bajas el isobutano fue el más adecuado para operar el ciclo Rankine orgánico. Además concluyó que cuando la turbina utiliza un fluido de trabajo orgánico permite que la turbina se diseñe mas fácil, y que el uso de un turbogenerador de alta velocidad hace que el ORC sea de menor tamaño, simple y reduce los gastos de mantenimiento[26].

En 1996 Hung T.C. y colaboradores realizaron un estudio sobre la eficiencia de los ciclos Rankine orgánicos para la recuperación de calor residual de baja temperatura, ellos analizaron fluidos criogénicos, como benceno, amoníaco, R11, R12, R134a y R113, los cuales son caracterizados como fluidos húmedos, secos o isentrópicos y encontraron que la eficiencia del sistema aumenta o disminuye dependiendo del tipo de fluido que se utiliza como fluido de trabajo. Además estudiaron el comportamiento de esta eficiencia con respecto a la temperatura de entrada de la turbina. De los fluidos que se analizaron, el benceno logró proveer la mayor eficiencia al ciclo, seguido de R113, R11, R12, R134a y amoníaco. El benceno obtuvo una eficiencia de aproximadamente 31 %, usando una fuente de calor residual de 366.15°C. Por lo tanto ellos concluyeron que el uso de fluidos isentrópicos son los mas adecuados para recuperar energía de una fuente de calor residual[10].

En el año 2001 Yamamoto Takahisa y colaboradores realizaron el diseño y pruebas (experimentos) de un ciclo Rankine orgánico, realizaron una simulación del modelo del ORC para encontrar las condiciones óptimas de procesamiento y analizaron la termodinámica mediante un simulador de procesos (HYSYS, Hyprotech Co., Canadá). Estudiaron 2 fluidos de trabajo: HCFC-123 y agua. Tanto en la simulación como en los experimentos el fluido orgánico HCFC-123 presentó una alta potencia

en la turbina, además mejoró el desarrollo del ciclo[58].

En 2004 Liu Bo-Tau y colaboradores, investigaron sobre el efecto de los fluidos de trabajo en la eficiencia térmica de un ciclo Rankine orgánico para la recuperación de calor residual. Ellos encontraron que la presencia del enlace hidrógeno en algunas moléculas, tales como agua, amoníaco o etanol resultan de fluidos húmedos, ésta característica los hace inapropiados para la recuperación de energía. Además demostraron que la eficiencia térmica estaba relacionada con la temperatura crítica de los fluidos de trabajo, la cual disminuye cuando la temperatura crítica es baja, así como con la temperatura de entrada de la fuente de calor residual, si ésta incrementa, la eficiencia también aumenta[8].

En 2008 Husband W.W y Bayene A., presentaron un estudio de factibilidad sobre el uso de calor de bajo grado en un ciclo Rankine, tomando en consideración 3 factores ambientales en la selección del fluido de trabajo para dicho ciclo, estos factores son: potencial de disminución de la capa de ozono, potencial de calentamiento global y tiempo de vida en la atmósfera, además de la seguridad del fluido de trabajo, que se refiere al nivel de flamabilidad y toxicidad. Demostraron que R-30 y HFE-7000 son factibles para recuperar energía de fuentes de calor de bajo grado basado en sus puntos de ebullición, seguridad y factores ambientales[62].

1.1.2. Selección de fluidos de trabajo orgánicos

En 1995 Maizza V. y Maizza A., presentaron un estudio sobre fluidos de trabajo de flujo no estacionario para recuperar energía residual. Estos fluidos de trabajo consistieron de gases y vapores orgánicos que fueron investigados y probados en un equipo de tunel de viento supersónico. La elección de los fluidos fue mediante investigación y análisis de las capacidades termofísicas de éstos y en cuanto al tipo de daño a la capa de ozono. De los fluidos que analizaron, encontraron que R-123 y R-124 garantizaban un alto caudal másico y suministro de potencia. Sin embargo R-125 y R-134 debido a su favorable factor de compresibilidad resultaron más adecuados para el tipo de flujo no estacionario en un sistema de recuperación ORC[60].

En 2005 Saleh B. y colaboradores seleccionaron 31 fluidos de trabajo (alcanos, alcanos fluorados, éteres, éteres fluorados) para un ORC mediante el análisis de propiedades termodinámicas calculadas con la ecuación de estado llamada BACKONE (BACKONE equation state). Estudiaron eficiencias térmicas y otras propiedades como el caudal, así como la realización de un análisis pinch[7].

En 2010 Papadopoulos y colaboradores presentaron un diseño y selección de

fluidos de trabajo óptimos para un ORC, basado en diseño molecular asistido por computadora (CAMD computer aided molecular design) y técnicas de optimización, basándose en aspectos de seguridad, operación y ambiente[20].

En 2012 Wang Z. Q. y colaboradores presentaron una selección de fluidos mediante optimización paramétrica multi-objetivo. Donde el mejor fluido de un total de 13 fluidos que seleccionaron fue R123 para operar en un rango de temperaturas de las fuentes de calor de 100-180°C, y R141b cuando la temperatura es >180°C. Además encontraron que la presión de evaporación se incrementa cuando la temperatura de ebullición de un fluido de trabajo es baja y que para una temperatura de <100°C la tecnología ORC se convierte económicamente ineficiente[47].

Dian-xun y colaboradores en 2015 seleccionaron fluidos de trabajo adecuados para un ORC en un rango específico de temperaturas mediante simulaciones en software (EES engineering equation solver). El R245fa resultó el mas adecuado para una temperatura de la fuente de calor <150°C, considerando a su vez aspectos de seguridad y flamabilidad. Sin embargo para temperaturas mas altas de la fuente de calor (190°C) el R601a puede funcionar como fluido de trabajo[63].

En 2015 Palma-Flores O. y colaboradores realizaron un diseño de fluidos de trabajo para recuperar energía de baja temperatura. Usaron un problema de optimización no lineal mixto-entero (MINLP) para definir la estructura molecular y las propiedades físicas del fluido. Finalmente los resultados que obtuvieron fueron 32 fluidos de trabajo y además lograron reducir la toxicidad de los fluidos de trabajo en comparación a estudios previos[40].

1.1.3. Diseño de Mezclas como fluidos de trabajo

Existen varios estudios concernientes al uso de mezclas en un ciclo Rankine orgánico. Desde 1998 Angelino y colaboradores estudiaron las mezclas de fluidos orgánicos para el uso en un ciclo Rankine, estas mezclas estaban conformadas por siloxanos e hidrocarburos. Usaron las reglas de equilibrio termodinámico para mezclas de Wong-and-Sandler(W-S) para las propiedades termodinámicas de las mezclas. Ellos concluyeron que el cambio no isotérmico que presenta una mezcla en su desarrollo termodinámico representa una ventaja sobre un componente puro, y que la óptima selección de la composición de la mezcla es una herramienta importante para el diseño de un ORC[17].

En 2013 Papadopoulos y colaboradores realizaron un diseño molecular de mezclas de fluidos de trabajo para un ciclo Rankine orgánico. Dicho diseño fue realizado

mediante CAMD (computer aided molecular design)[21]. Además en ese mismo año Papadopoulos y colaboradores volvieron a presentar un trabajo de diseño molecular de mezclas y un análisis de sensibilidad para hacer frente a las incertidumbres en el procedimiento de selección de mezclas[23].

Yin H. y colaboradores en 2013 investigaron mezclas de SF_6-CO_2 como fluidos de trabajo para plantas geotérmicas[19]. Así mismo Shu G. y colaboradores en 2013 estudiaron mezclas basadas en hidrocarburos mezclados con refrigerantes retardantes usados en el ciclo Rankine[18].

En 2014 Andreasen J.C. y colaboradores presentaron una metodología para la optimización del ciclo Rankine orgánico usando mezclas como fluidos de trabajo y calor de bajo grado [16].

Con respecto al uso de mezclas zeotrópicas, existen algunos trabajos donde se aborda el estudio e impacto de este tipo de mezclas en un ciclo Rankine orgánico[30, 33–35, 37, 41, 59].

Molina-Thierry y colaboradores en 2015 presentaron un diseño óptimo simultáneo de mezclas orgánicas para un ORC. Mediante un problema de optimización no lineal y tomando un conjunto de fluidos de trabajo previamente estudiados, calcularon la composición óptima de la mezcla de trabajo, así como sus propiedades físicas para una temperatura específica de la fuente de calor. Las temperaturas que analizaron se encontraban entre 90°C y 150°C[43].

Liu Q. y colaboradores en 2015 optimizaron y analizaron un ciclo Rankine geotérmico usando mezclas de R600a y R601a[46]. Así mismo Fen Y. y colaboradores (2015) usaron optimización multi-objetivo para el desempeño de un ORC de bajo grado usando R245fa y pentano[64, 65]. En el mismo año Habka M. y colaboradores evaluaron el rendimiento de mezclas en ORC usando agua geotérmica[36] y Chaintanya Prasad G.S. y colaboradores presentaron un el desempeño del ORC con mezclas multicomponentes [51].

1.1.4. Incertidumbre

En materia de análisis estocástico e incertidumbre existen pocos trabajos. En 2016 Frutiger J. y colaboradores presentaron una selección de fluidos de trabajo para ciclo Rankine tomando en cuenta propiedades inciertas del fluido de trabajo. Ellos usaron un procedimiento, Montecarlo, como herramienta para propagar la influencia de la incertidumbre de entrada de parámetros del fluido en el modelo del ciclo Rankine orgánico[25].

Papadopoulos y colaboradores (2013) presentaron un análisis de sensibilidad acerca de la identificación de parámetros que afectan el desempeño del ciclo Rankine orgánico usando métricas de sensibilidad[22, 24, 45].

En esta tesis, se aborda el problema del diseño de fluidos orgánicos de múltiples componentes capaces de funcionar de manera óptima bajo condiciones de incertidumbre en las condiciones de funcionamiento tales como las temperaturas de la fuente de calor y la eficiencia de los componentes individuales del ciclo de Rankine. El problema de diseño se presenta como un problema de optimización estocástica no lineal. También se utilizan las medidas de riesgo para compensar la flexibilidad y el desempeño del promedio y encontrar que existen conflictos fuertes.

1.2. Justificación

Entre las fuentes de energía sustentable, el uso de fuentes de energía de baja temperatura puede ser usado para la generación y recuperación de calor. Debido a su bajo contenido energético, estas corrientes de procesamiento son considerados como no rentables, especialmente cuando se usa agua como fluido de trabajo en los ciclos termodinámicos utilizados para la recuperación de energía a partir de fuentes de energía de baja temperatura, como en el ciclo Rankine. Sin embargo, la eficiencia de recuperación de energía se puede aumentar utilizando fluidos de trabajo que ofrecen puntos de ebullición de baja temperatura como los fluidos orgánicos bajo las condiciones de procesamiento adecuadas, ya que el agua por lo general tiene que ser sobrecalentada, mientras que muchos fluidos orgánicos no necesitan sobrecalentamiento. Esta característica conduce a equipos mucho más compactos que los empleados en el ciclo con agua y resulta en un sistema más sencillo y más económico en términos de los costos de capital y de mantenimiento. Por lo tanto el Ciclo Rankine orgánico podría aumentar la recuperación de energía a partir de fuentes de energía de baja temperatura. Por otro lado el diseño de un ciclo Rankine orgánico puede presentar incertidumbre en algún parámetro por lo que es de suma importancia analizar y cuantificar su efecto. Procediendo de esta manera obtendremos condiciones de operación y diseños más cercanos a los que se podrían encontrar en situaciones reales de operación.

1.3. Planteamiento del problema

En el proceso de una industria existen corrientes de calor de baja temperatura las cuales no tienen utilidad y por lo tanto se convierten en residuos industriales. Una fuente de energía se considera de baja temperatura si es inferior a 370°C [10, 52]. Debido a su bajo contenido energético, estas corrientes de procesamiento son consideradas no rentables, especialmente en los ciclos termodinámicos utilizados para la recuperación de energía a partir de fuentes de energía de baja temperatura. Investigaciones estadísticas indican que las corrientes de calor de baja temperatura representan 50 % o más del total del calor generado en la industria, el cual se pierde en forma de emisiones contaminantes térmicas[10, 47]. Debido a la falta de métodos de recuperación eficientes, el calor residual de baja calidad ha sido descartado generalmente por la industria y se ha convertido en una preocupación ambiental debido a la contaminación térmica. Un ciclo termodinámico que es utilizado para la recuperación de energía es el ciclo Rankine orgánico y puede ser una opción de generación de energía. Sin embargo en la mayoría de las situaciones prácticas existe por lo general incertidumbre o desconocimiento del valor preciso o exacto de variables que influyen fuertemente sobre la calidad de diseño de un ciclo Rankine orgánico. Por lo que considerar incertidumbre en algún parámetro es de gran importancia y utilidad ya que permite obtener diseños que operen bajo condiciones de operación más reales.

1.4. Hipótesis

Usando optimización estocástica para manejar las variables que presentan incertidumbre, tales como temperatura de la fuente de calor y eficiencia de los equipos del ciclo Rankine orgánico, se maximizará la recuperación de energía de fuentes de baja temperatura, representada por la eficiencia del ciclo Rankine orgánico.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo General

Optimizar la recuperación de energía a partir de fuentes de energía de baja temperatura bajo condiciones de incertidumbre en un ciclo Rankine orgánico.

1.5.2. Objetivo Específicos

- Establecer los parámetros de incertidumbre a cuantificar sobre el Ciclo Rankine Orgánico.
- Formular un problema de optimización estocástico bajo las condiciones de incertidumbre.
- Resolver el problema de optimización estocástico
- Evaluar el impacto de las condiciones de incertidumbre.

1.6. Metodología

A continuación se resumen las etapas de la metodología que se llevará a cabo para resolver el problema de optimización para la recuperación de energía de fuentes de baja temperatura bajo condiciones de incertidumbre.

- Etapa 1: Formular y resolver el problema de optimización robusto empleando escenarios y distribuciones de probabilidad como manera de representar la presencia de incertidumbre en un parámetro de diseño.
- Etapa 2: Formular y resolver el problema de optimización estocástica del tipo *wait-and-see*.
- Etapa 3: Formular y resolver el problema de optimización estocástica del tipo *here-and-now*.
- Etapa 4: Evaluar la incertidumbre mediante medidas de dispersión.
- Etapa 5: Realizar el análisis de curvas pareto.
- Etapa 6: Evaluar la incertidumbre mediante medidas de riesgo.

Capítulo 2

Marco Teórico General

En este segundo capítulo se hablará acerca del ciclo Rankine orgánico, fluidos orgánicos, incertidumbre, programación estocástica y medidas de análisis de riesgo.

2.1. Ciclo Rankine Orgánico (ORC)

El ciclo Rankine orgánico (ORC) es una tecnología conocida desde hace años y es un proceso para la conversión de calor de baja temperatura ($<370^{\circ}\text{C}$) en electricidad. Este ciclo Rankine utiliza como fluido de trabajo un compuesto orgánico en lugar de agua[7, 14]. La vaporización de este fluido orgánico es mediante la fuente de calor de baja temperatura. Además una de las características principales de un fluido de trabajo orgánico es que presenta un punto de ebullición más bajo que el agua y esto permite hacer uso de las corrientes de baja temperatura y recuperar calor[7, 20].

Desde un punto de vista tecnológico los ciclos ORC presentan características específicas y diferentes respecto al ciclo Rankine convencional, resaltando la posibilidad de condensar por encima de la presión atmosférica con medios típicos de enfriamiento, presión crítica reducida, calor latente de vaporización pequeño y pendiente positiva de la curva de vapor saturado en el diagrama T-s. Estas características conducen a equipos mucho más compactos que los empleados en el ciclo con agua[14].

Otra de las características importantes del ciclo Rankine es que no presenta emisiones de gases de escape como el CO , CO_2 , NO_x y otros contaminantes atmosféricos[58]. Además en el ciclo Rankine orgánico el proceso debe tener alta eficiencia térmica y permitir alta utilización de la fuente de calor disponible. Por otra parte, el fluido de trabajo debe cumplir con los criterios de seguridad: debe ser ambientalmente neutro, y brindar bajo costo de energía para la planta[7].

El ciclo Rankine orgánico al igual que el ciclo Rankine convencional está compuesto por una bomba, un evaporador, una turbina y un condensador, en los cuales el fluido de trabajo presenta cambios termodinámicos, representados por cuatro procesos básicos[2, 43, 58] mostrados en la figura 2.1.

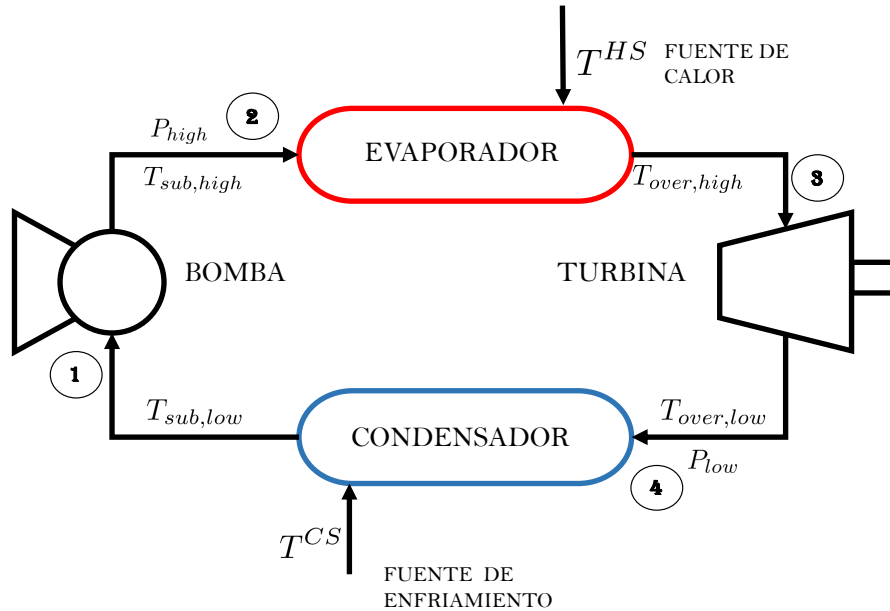


Figura 2.1: Ciclo Rankine orgánico.

- 1-2 Compresión isentrópica en una bomba.
- 2-3 Adición de calor a presión constante a una caldera.
- 3-4 Expansión isentrópica en una turbina.
- 4-1 Rechazo de calor a presión constante en un condensador.

2.2. Fluidos Orgánicos

La utilización óptima de un recurso energético residual, en un sentido tanto económico como termodinámico, es fuertemente dependiente de las características del fluido de trabajo, en particular, cuando la fuente de calor es de temperatura baja[60].

El sistema de ciclo de Rankine orgánico (ORC), utilizando un fluido orgánico en lugar de agua como fluido de trabajo, es potencialmente factible en los sistemas de recuperación de calor y es particularmente favorable en aplicaciones de baja

temperatura[8]. Es decir en comparación con el agua, los fluidos orgánicos tienen más ventajas cuando la planta funciona a baja temperatura[42].

La selección de fluidos de trabajo y las condiciones de operación son muy importantes para el rendimiento del sistema, el desarrollo del ciclo depende de las propiedades termodinámicas del fluido de trabajo, debido a que afectarán la eficiencia del sistema, la operación y al ambiente[8].

Un fluido de trabajo puede consistir de un componente puro o de una mezcla de componentes. Además es posible diseñar mezclas multicomponentes para mejorar la eficiencia del ciclo termodinámico [31, 43]. Mediante la modificación de la composición de un fluido de trabajo se puede a su vez manipular:

- Gradientes de temperatura en la fase de equilibrio
- Presión
- Grado de sobrecalentamiento

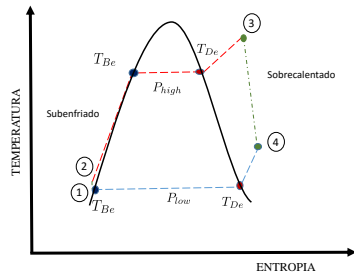


Figura 2.2: Diagrama T-s para componente puro

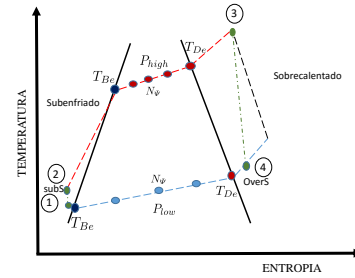


Figura 2.3: Diagrama T-s para mezcla

El análisis del ciclo termodinámico nos muestra que el cambio de fase a presión constante para un componente puro (figura 2.2), la temperatura se mantiene constante. Es decir, en la región de 2 fases el proceso empieza y finaliza en la temperatura de saturación ($T_{Be} = T_{De}$).

Sin embargo, para una mezcla (figura 2.3) el cambio de fase ocurre a un rango de temperaturas y composiciones ($T_{Be} \neq T_{De}$). Este cambio de fase no isotérmico de la mezcla permite una mejor transferencia de energía entre los perfiles de temperatura del fluido de trabajo y las fuentes de intercambio de calor[43].

En la figura 2.3 podemos observar 5 puntos, 3 puntos internos y los puntos de burbuja y rocío, que representan el nivel de vaporización (N_{Ψ}); P_{Low} y P_{High} son los

niveles de presión; y los puntos isentrópicos (subS)/(overS) que corresponden a los puntos de compresión y expansión.

Por otro lado un buen fluido de trabajo debe tener las siguientes características[8, 60]:

- Elevado calor latente
- Bajo calor específico
- Adecuada temperatura
- Presión crítica baja
- Pequeño volumen específico
- Baja viscosidad y tensión superficial
- Alta conductividad térmica
- Isentrópico (seco)
- Químicamente estable
- No corrosivo, no tóxico y no inflamable
- Bajo costo

El uso de mezclas multicomponentes como fluidos de trabajo es otra posibilidad para mejorar la eficiencia del ciclo Rankine orgánico para la recuperación de energía de baja temperatura[17]. David Molina y colaboradores diseñaron mezclas multicomponentes de fluidos de trabajo orgánicos y establecieron las condiciones de funcionamiento de un ciclo Rankine típico para maximizar la recuperación de energía de fuentes de baja temperatura que cumplieran un conjunto de restricciones de proceso[43].

Por lo tanto, mediante la selección apropiada de la composición óptima de los fluidos orgánicos y teniendo en cuenta el rendimiento de una ciclo Rankine típico, la recuperación de calor de fuentes de baja temperatura puede ser mejorada, lo que conduce a un uso racional y eficiente de las fuentes de energía alternativas[43].

2.3. Incertidumbre

En la mayoría de las situaciones prácticas existe por lo general incertidumbre o desconocimiento del valor preciso o exacto de variables que influyen fuertemente sobre la calidad de un diseño determinado. La estocasticidad o incertidumbre aparece en todos los sistemas, esta puede deberse a carencia de datos confiables, errores de medida o tratarse de parámetros que representan información sobre el futuro[4].

Los elementos de incertidumbre en un problema a menudo se pueden modelar como variables aleatorias a las que se puede aplicar la teoría de la probabilidad. Para esto propósito tales elementos deben tener una distribución de probabilidad[56].

Por lo tanto la incertidumbre se maneja mediante la creación de un modelo matemático determinista que implícitamente capta algo de aleatoriedad. Presentando estocasticidad en los parámetros de entrada. La capacidad de modelar este tipo de incertidumbre es suficiente para obtener resultados más cercanos a problemas del mundo real[56].

2.4. Optimización estocástica

En el área de optimización los problemas de diseño se pueden dividir, desde el punto de vista de la información disponible del sistema a diseñar, en problemas determinísticos (sin incertidumbre) y en estocásticos (en presencia de incertidumbre)[48]. El término estocástico se opone al término determinista y significa que algunos datos son aleatorios [44].

2.4.1. Formulación de escenarios

Hay varias maneras de formular un problema de optimización lineal estocástico (SLP), una alternativa es trabajar con escenarios, es decir la representación del problema se formula para cada escenario Ξ posible, los cuales son representaciones particulares de cómo podría ser el futuro. Los escenarios se pueden generar utilizando algún tipo del modelo probabilístico o simulación[5, 28, 56]. A continuación se presenta la formulación del problema de optimización mediante escenarios:

$$\underset{x}{\text{minimize}} \quad f(x, \Xi) \tag{2.1}$$

donde Ξ es el vector de escenarios (parámetros aleatorios),

$$\Xi = [\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_n] \quad (2.2)$$

y x es la variable de diseño

2.4.2. Valor esperado

El valor esperado \mathbb{E} es calculado a partir de una distribución de probabilidad P , mediante un número finito de puntos $\xi \in \Xi$, $n = 1, \dots, N$, llamados escenarios, y asignando a cada escenario ξ_n un peso positivo p_n , tal que[6]:

$$\sum_{n=1}^N p_n = 1 \quad (2.3)$$

El conjunto generado $\Xi = \xi_1, \dots, \xi_n$ de escenarios, con las probabilidades correspondientes p_1, \dots, p_n genera una distribución con la cual se puede escribir la función de valor esperado como una suma finita[5]:

$$\mathbb{E}[f(x, \Xi)] = \sum_{n=1}^N p_n f(x, \xi_n) \quad (2.4)$$

2.4.3. Here and Now/Wait and see

En la optimización estocástica las variables de decisión de un problema de optimización bajo incertidumbre se dividen en dos grupos [61]. Hay un conjunto de decisiones que deben tomarse sin la información completa de algunos eventos aleatorios. Estas decisiones se llaman decisiones de primera etapa y por lo general están representados por un vector Ξ . Después que la información completa es recibida en la realización de algún evento aleatorio, la segunda etapa o acciones correctivas y son tomadas[48]. Estas etapas son llamadas *here-and-now* y *wait-and-see*:

- *Here-and-now*: Optimización inmediata en base a alguna medida de la probabilidad, en la cual se toman decisiones previas bajo futuro incierto. Esto es, decisiones que deben tomarse basándose en información a priori, existente o supuesta, sobre situaciones futuras sin realizar observaciones adicionales[4]. En esta etapa se selecciona la variable de decisión x , esta selección debe realizarse antes de que el resultado de la variable estocástica Ξ sea observado[13, 28, 61].

- *Wait-and see*: Las variables de la segunda etapa se interpretan como las medidas correctivas o de recurso contra cualquier infactibilidad que surja debido a una realización particular de la incertidumbre. Sin embargo, el problema de la segunda etapa puede ser también un problema de decisión a nivel operacional después de un plan de la primera etapa y la realización de incertidumbre, es decir se pueden calcular después de que el resultado de la variable estocástica es Ξ conocida[13, 28, 61].

En optimización es llamado programación estocástica de 2 etapas con recurso, además es posible formular un problema de programación estocástico no lineal de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} & \underset{x,y}{\text{minimize}} && f(x) + \mathbb{E}[g(x, y(\Xi), \Xi)] \\ & \text{subject to} && h(x) \geq 0, \\ & && m(x, y(\xi), \xi) \geq 0, \end{aligned} \tag{2.5}$$

Donde \mathbb{E} denota el valor esperado con respecto a Ξ , x son variables de diseño (Here-and-now), y $y(\Xi)$ son variables de operación (Wait-and-see).

2.5. Medidas de desviación y análisis de riesgo

La incertidumbre puede ser medida mediante la desviación estándar(varianza) o medidas de riesgo para mitigar eventos extremos. Estas medidas son introducidas y estudiadas sistemáticamente por sus aplicaciones potenciales para la gestión de riesgo en áreas como finanzas e ingeniería[49, 50].

2.5.1. Varianza

Varianza es una medida de la dispersión de parámetros o datos inciertos (Ξ) y es calculado como se presenta a continuación[49]:

$$V[\Xi] = \mathbb{E}[(\Xi - \mathbb{E}[\Xi])^2] \tag{2.6}$$

La varianza ha sido sujeta a críticas debido a que no toma adecuadamente en cuenta el fenómeno de las colas, en pérdidas de una distribución de datos y además penaliza subidas y bajadas por igual[49].

2.5.2. Valor en riesgo (VaR)

En algunas aplicaciones, una medida más común que la desviación estándar es el llamado valor en riesgo (VaR)[49].

El valor en riesgo (VaR) de una variable aleatoria Ξ es definida como el valor crítico t (la mayor pérdida en un valor) al cual la probabilidad de Ξ siendo inferior a dicho valor crítico es más grande que $1 - \alpha$ (es decir, VaR es un cuantil de Ξ). Matemáticamente, esto es dado por[48]:

$$\text{VaR}_{1-\alpha}(\Xi) = \min\{t \mid P(\Xi \leq t) \geq 1 - \alpha\} \quad (2.7)$$

Sin embargo VaR ha sido controversial porque tiene propiedades indeseables (ausencia de subaditividad, ausencia de convexidad y monotonicidad, así como una razonable continuidad), e incapacidad para responder a la magnitud de las posibles pérdidas por debajo del umbral que identifica. La subaditividad forma parte del conjunto de propiedades que definen a las medidas de riesgo coherente. Una medida de riesgo coherente debe satisfacer las siguientes propiedades[48]:

- 1. Subaditividad: $R(\Xi_1 + \Xi_2) \leq R(\Xi_1) + R(\Xi_2) \forall \Xi_1, \Xi_2 \in \Xi$
- 2. Monotonicidad: Si $\Xi_1, \Xi_2 \in \Xi$, y $\Xi_1 \leq \Xi_2$, $R(\Xi_1) \leq R(\Xi_2)$
- 3. Homogeneidad positiva: $R(c\Xi) = cR(\Xi) \forall c \geq 0$
- 4. Traslación invariante: $R(\Xi + c) = R(\Xi) + c, \forall \Xi \in \Xi, c \in \mathbb{R}$

VaR es raramente usado como una medida de riesgo porque es difícil mantener computacionalmente y es difícil optimizar cuando es calculado para muchos escenarios[49, 53]. Una medida de riesgo alternativa es el valor de riesgo condicional (CVaR)[53].

2.5.3. Valor en riesgo condicional (CVaR)

El valor en riesgo condicional (CVaR) puede ser definido para evitar problemas de ausencia de subaditividad de las medidas de riesgo mediante la esperanza condicional sobre las pérdidas en exceso del valor en riesgo (VaR). El CVaR cuantifica las pérdidas que exceden al VaR y actúa como un cota superior del mismo.

Para pérdidas aleatorias Ξ con una distribución P , y un nivel de confianza α , se puede definir el CVaR como[48]:

$$CVaR_\alpha(\Xi) = \mathbb{E}_{P_\alpha}(\Xi) \quad (2.8)$$

donde P_α es la función de distribución, la cual es definida como:

$$P_\alpha(t) = \begin{cases} 0 & \text{if } t < VaR_\alpha(\Xi); \\ \frac{P(t) - \alpha}{1 - \alpha} & \text{if } t \geq VaR_\alpha(\Xi). \end{cases} \quad (2.9)$$

El CVaR tiene una representación adecuada como una solución para un problema de optimización de la siguiente manera:

$$CVaR_{1-\alpha}(\Xi) = \min_t \left\{ t + \frac{1}{\alpha} \mathbb{E}[\Xi - t]_+ \right\} \quad (2.10)$$

donde

$$t = VaR_{1-\alpha} \quad (2.11)$$

El CVaR es el valor esperado de las colas definida por el valor crítico $t = VaR_{1-\alpha}(\Xi)$ como se muestra a continuación:

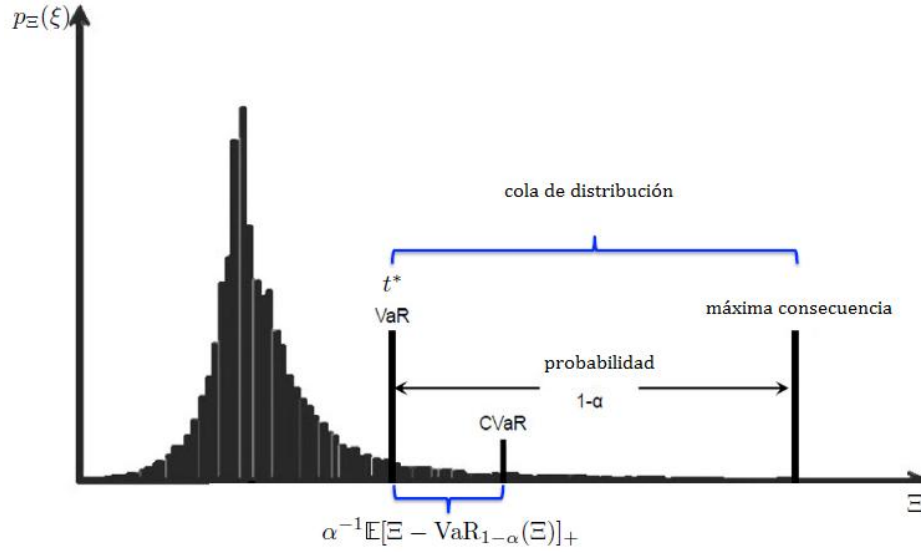


Figura 2.4: Representación de CVaR y VaR
[52]

Reformulando el problema de optimización (ecuación 2.10), tenemos que:

$$\min_{x \in X, y \in Y} CVaR_{1-\alpha}[g(x, y(\Xi), \Xi)] \quad (2.12)$$

$$\min_{x \in X, y \in Y} \mathbb{E} \left[t + \frac{1}{\alpha} [g(x, y(\Xi), \Xi) - t]_+ \right] \quad (2.13)$$

Si reemplazamos $g(x, y(\Xi), \Xi) - t$ por la variable φ , obtenemos:

$$\min_{x \in X, y \in Y, t \in \mathbb{R}} \mathbb{E} \left[t + \frac{1}{\alpha} \varphi(\Xi)_+ \right] \quad (2.14)$$

Finalmente el modelo de optimización para la minimización de CVaR es:

$$\begin{aligned} \min_{x \in X, y \in Y, t \in \mathbb{R}} \quad & \mathbb{E} \left[t + \frac{1}{\alpha} \varphi(\Xi)_+ \right] \\ \text{subject to} \quad & g(x, y(\xi), \xi) - t \leq \varphi(\xi), \\ & \varphi(\xi) \geq 0, \end{aligned} \quad (2.15)$$

Capítulo 3

Formulación del Modelo Físico y Optimización

En esta sección se presenta la formulación del problema de optimización para optimizar simultáneamente el diseño de fluidos de trabajo orgánicos y las condiciones de operación del ORC. Primero se presenta una formulación determinística y después se extiende para tomar en cuenta la incertidumbre. El modelo de optimización es un modelo de programación no lineal (NLP).

3.1. Función Objetivo

El modelo de optimización busca determinar la composición de una mezcla de componentes dados para maximizar la eficiencia del ORC[17]. La maximización de la eficiencia global generará la mejor relación neta de entrada y salida de energía[43]. La eficiencia del ciclo se denota por η y esta dado por:

$$\eta = \frac{W_{net}}{q_{in}}. \quad (3.1)$$

El trabajo neto y el calor de entrada están definidas en términos de cambios de entalpía en los puntos de subenfriamiento y sobrecalentamiento en el ciclo:

$$\eta = \frac{(\hat{H}_{over,high} - \hat{H}_{over,low}) - (\hat{h}_{sub,high} - \hat{h}_{sub,low})}{(\hat{H}_{over,high} - \hat{h}_{sub,high})} \quad (3.2)$$

3.2. Restricciones

Las restricciones del modelo de optimización están dadas por las relaciones termodinámicas del ciclo Rankine orgánico.

3.2.1. Cálculos de entalpía

Primero se mencionarán los cálculos de entalpía del fluido de trabajo, después los cálculos de entalpía de la fuente de calor y el fluido de enfriamiento.

■ Entalpía del fluido de trabajo

Entalpía de la mezcla en estado líquido saturado es calculado como sigue[27]:

$$\hat{h}_e = h_0 + \sum_i^{N_C} z_i \left(\int_{T_0}^{T_{Be}} C_{pL,i}(T) dT + \int_{P_0}^{P_e} \nu_{L,Be,i}(P) dP \right) + H_e^E, \forall e \quad (3.3)$$

El subíndice e es el nivel de presión (alto/bajo); i es el índice correspondiente al componente que formará la mezcla, z_i es la composición de la mezcla y N_C es el número de componentes presentes en la mezcla; el subíndice B se refiere al punto de burbuja. Además h_0 es la entalpía al estado de referencia, $C_{pL,i}$ es la capacidad calorífica del componente puro, ecuación (3.11), H_e^E es la entalpía en exceso de la mezcla en estado líquido y $\nu_{L,Be,i}$ es el volumen del líquido saturado.

Entalpía de la mezcla en estado vapor saturado[12, 27]:

$$\hat{H}_e = \hat{h}_e - H_e^E + \sum_i^{N_C} z_i \left(\Delta h_{ie}^{LV} - H_{ie}^R + \int_{T_{Be}}^{T_{De}} C_{p,i}^{IG}(T) dT \right) + \hat{H}_e^R, \forall e \quad (3.4)$$

El subíndice D es el punto de rocío; Δh_{ie}^{LV} es el cambio de la entalpía de vaporización, \hat{H}_e^R es la entalpía residual de la fase vapor en la mezcla, H_{ie}^R es la entalpía residual del gas ideal y $C_{p,i}^{IG}$ es la capacidad calorífica del gas ideal.

Entalpía en exceso de la mezcla líquida (mediante método UNIFAC) es calculada de la siguiente manera[12, 27]:

$$\frac{-H_e^E}{R_g T_{Be}^2} = \sum_i^{N_C} z_i (\ln \gamma_{iBLE}), \forall e \quad (3.5)$$

donde $\ln \gamma_{iBLE}$ es el logaritmo natural del coeficiente de actividad al punto de burbuja, y el subíndice L se refiere al tipo de fase, en este caso líquida.

Entalpía residual de la mezcla en fase vapor se calcula como[12]:

$$\frac{\hat{H}_e^R}{R_g T_{De}} = (\hat{\alpha}_{De} -) \frac{\hat{a}_e'}{\hat{R}_g \hat{b}} \ln \frac{\hat{Z}_{De}}{\hat{Z}_{De} + \hat{\beta}_e} + \hat{Z}_{De} - 1, \forall e \quad (3.6)$$

donde α_{De} , β_e , \hat{Z}_{De} , \hat{a}_e' , \hat{b} , son parámetros para la ecuación de estado (EOS) predictiva Soave Redlich Kwong (PSRK) para mezclas[29, 55].

Entalpía residual del gas ideal[12, 29, 55]:

La entalpía residual del gas ideal H_{ie}^R es calculada con la ecuación de entalpía residual para mezcla, ecuación (3.6), pero en este caso para componente puro i .

$$\frac{H_{ie}^R}{R_g T_{iBe}} = (\alpha_{iBe} -) \frac{a_{ie}'}{R_g b_i} \ln \frac{Z_{ie}}{Z_{ie} + \beta_{iBe}} + Z_{ie} - 1, \forall e \quad (3.7)$$

Cambio de entalpía de vaporización:

El cambio de entalpía de vaporización es calculado con la ecuación de Watson[38]:

$$\Delta h_{ie}^{LV} = \Delta h_{b,i}^{LV} \left(\frac{1 - \frac{T_{r,iBe}}{T_{b,i}}}{1 - \frac{T_{c,i}}{T_{b,i}}} \right), \forall i, e \quad (3.8a)$$

donde $\Delta h_{b,i}^{LV}$ es el cambio de entalpía al punto normal de ebullición T_b .

$$\Delta h_{b,i}^{LV} = 1,093 R_g T_{c,i} T_{b,i} \left(\frac{\ln P_{c,i} - 1,013}{0,93 - \frac{T_{b,i}}{T_{c,i}}} \right), \forall i, e \quad (3.8b)$$

$T_{c,i}$ es la temperatura crítica, $T_{b,i}$ es la temperatura normal de ebullición del componente i y T_r es la temperatura reducida.

- Cambio de entalpía de la fuente de calor.

El cambio de entalpía de la fuente de calor es calculada como sigue[43]:

$$\Delta H_{HS,f} = \int_{T_{HS,OUT}}^{T_f^{HS}} C_{pL,HS}(T) dT, \forall f \quad (3.9)$$

En la ecuación anterior el subíndice f es el nivel de vaporización (B,1,2,...,N_Ψ,D); T_f^{HS} es la temperatura de la fuente de calor al nivel vaporización especificado, $T_{HS,OUT}$ es la temperatura de salida de la fuente de calor y $C_{pL,HS}$ es la capacidad calorífica de la fuente de calor.

- Cambio de entalpía de la fuente de enfriamiento[43]

$$\Delta H_{CS,f} = \int_{T_{CS,INT}}^{T_f^{CS}} C_{pL,CS}(T) dT, \forall f \quad (3.10)$$

donde T_f^{CS} es la temperatura de la fuente de enfriamiento al nivel de vaporización, $T_{CS,INT}$ es la temperatura de entrada de la fuente de enfriamiento, y $C_{pL,CS}$ es su respectiva capacidad calorífica.

3.2.2. Cálculos de capacidad calorífica

- La capacidad calorífica del líquido es calculado como [1]:

$$C_{pL,i}(T) = C_{p,i}^{IG}(T) + 1,586R_g + R_g \frac{0,49}{1 - \frac{T}{T_{c,i}}} + R_g \omega_i \left[4,2775 + \frac{6,3 \left(1 - \frac{T}{T_{c,i}}\right)^{1/3}}{\frac{T}{T_{c,i}}} + \frac{0,4355}{1 - \frac{T}{T_{c,i}}} \right] \quad (3.11)$$

donde ω_i es el factor acéntrico del componente i .

- La capacidad calorífica del gas ideal es calculado como[1]:

$$C_{p,i}^{IG}(T) = C_{1,i} + C_{2,i} \left[\frac{\frac{C_{3,i}}{T}}{\sinh\left(\frac{C_{3,i}}{T}\right)} \right]^2 + C_{4,i} \left[\frac{\frac{C_{5,i}}{T}}{\cosh\left(\frac{C_{5,i}}{T}\right)} \right]^2 \quad (3.12)$$

$C_{1,i}$, $C_{2,i}$, $C_{3,i}$, $C_{4,i}$ son parámetros específicos del componente i .

3.2.3. Balances de Energía

Restricciones de balances de energía corresponden a balances en los puntos internos, es decir donde está presente la región de 2 fases, (ver figura 2.3).

$$n_{HS}\Delta H_{HS,f} + \hat{h}_{sub,high} = \Psi_f(\hat{H}_{high} - \hat{h}_{high}) + \hat{h}_{high}, \forall f \quad (3.13a)$$

$$n_{HS}\Delta H_{HS,f} = q_{IN} \quad (3.13b)$$

$$q_{IN} = \hat{H}_{over,high} - \hat{h}_{sub,high} \quad (3.13c)$$

donde n_{HS} es la relación molar entre la fuente de calor y el fluido de trabajo.

Por otra parte \hat{H}_{high} y \hat{h}_{high} corresponden a la entalpía de la mezcla y Ψ_f es la fracción de vapor, la cual es 0 para cuando el nivel de vaporización está en su punto de burbuja $f = B$ y 1 para el punto de rocío $f = D$.

$$n_{CS}\Delta H_{CS,f} + \hat{h}_{sub,low} = \Psi_f(\hat{H}_{over,low} - \hat{h}_{sub,low}) + \hat{h}_{sub,low}, \forall f \quad (3.14a)$$

$$n_{CS}\Delta H_{CS,f} = q_{OUT} \quad (3.14b)$$

$$q_{OUT} = \hat{H}_{over,low} - \hat{h}_{sub,low} \quad (3.14c)$$

donde n_{CS} es la relación molar entre la fuente de enfriamiento y el fluido de trabajo. Además q_{OUT} es el calor de entrada, $\Delta H_{HS,f}$ y $\Delta H_{CS,f}$ son los cambios de entalpía definidos en las ecuaciones anteriores(3.9) y (3.10).

3.2.4. Cálculos de entropía

En esta sección se presentan los cálculos de la entropía del fluido de trabajo.

- Entropía del líquido saturado de la mezcla es calculado como sigue[27]:

$$\hat{s}_e = s_0 + \sum_i^{N_C} z_i \left(\int_{T_0}^{T_{Be}} \frac{C_{pL,i}(T)}{T} dT \right) + S_e^E, \forall e \quad (3.15)$$

S_e^E es el exceso de entropía y s_0 es la entropía de referencia.

- Entropía del vapor saturado de la mezcla es calculado como sigue[27]:

$$\hat{S}_e = \hat{s}_e - \hat{S}_e^E + \sum_i^{N_C} z_i \left(\frac{\Delta h_{ie}^{LV}}{T_{Be}} - S_{ie}^R + \int_{T_{Be}}^{T_{De}} \frac{C_{p,i}^{IG}(T)}{T} dT \right) + \hat{S}_e^R, \forall e \quad (3.16)$$

S_{ie}^R y \hat{S}_e^R son la entropía residual del componente puro y entropía residual de la mezcla respectivamente.

- La entropía en exceso se calcula de la siguiente manera[12, 29, 55]:

$$S_e = \frac{H_e^E - G_{BLe}^E}{T_{Be}}, \forall e \quad (3.17)$$

donde G_{BLe}^E es la propiedad de exceso de Gibbs.

- La entropía residual para componente puro es calculado como sigue[12, 29, 55]:

$$\frac{S_{ie}^R}{R_g} = \ln(Z_{ie} - \beta_{iBe}) - \frac{a'_{ie}}{R_g b_i} \ln \frac{Z_{ie}}{Z_{ie} + \beta_{iBe}}, \forall i, e \quad (3.18)$$

- La entropía residual de la mezcla se puede calcular como[12, 29, 55]:

$$\frac{\hat{S}_e^R}{R_g} = \ln(\hat{Z}_e - \hat{\beta}_{Be}) - \frac{\hat{a}'_e}{R_g \hat{b}} \ln \frac{\hat{Z}_e}{\hat{Z}_e + \hat{\beta}_{Be}}, \forall e \quad (3.19)$$

3.2.5. Restricciones de la operación isentrópica

$$\hat{s}_{subS,high} = \hat{s}_{subS,low} \quad (3.20)$$

$$\hat{S}_{subS,high} = \hat{S}_{subS,low} \quad (3.21)$$

$$(\hat{H}_{over,high} - \hat{H}_{over,low}) = \eta_{ST}(\hat{H}_{overS,high} - \hat{H}_{overS,low}) \quad (3.22)$$

$$(\hat{h}_{sub,high} - \hat{h}_{sub,low}) = \frac{1}{\eta_{SP}}(\hat{h}_{subS,high} - \hat{h}_{subS,low}) \quad (3.23)$$

En las ecuaciones anteriores el subíndice *subS* es para hacer referencia al punto isentrópico subenfriado y el subíndice *overS* es el punto isentrópico de la región de sobrecalentamiento. Estas propiedades se encuentran en las regiones de operación de la bomba y la turbina. Además η_{ST} y η_{SP} son los parámetros de eficiencia de la turbina y la bomba respectivamente.

3.2.6. Cálculos de volúmen comprimido

La ecuación de Chang- Zhao (como una función de la presión) es una correlación para calcular el volúmen comprimido y es definida de la siguiente manera[9]:

$$\nu_{L,ife}(P) = \nu_{L,ife}^{sat} \frac{A_{cz,ife} P_{c,i} + C_{cz}^{(D_{cz}-T_{r,ife})^{B_{cz,i}}} (P - P_{ife}^{sat})}{A_{cz,ife} P_{c,i} + C_{cz} (P - P_{ife}^{sat})} \quad (3.24a)$$

donde C_{cz} y D_{cz} son constantes, $\nu_{L,ife}^{sat}$ es el volúmen del líquido a la temperatura de saturación, ecuación (3.25), $P_{c,i}$ y $T_{r,ife}$ son la presión crítica y temperatura reducida respectivamente.

Además $A_{cz,ife}$ y $B_{cz,i}$ son polinomios que se calculan de la siguiente forma:

$$A_{cz,ife} = a_0 + a_1 T_{r,ife} + a_2 T_{r,ife}^3 + a_3 T_{r,ife}^6 + \frac{a_4}{T_{r,ife}} \quad (3.24b)$$

$$B_{cz,i} = b_{cz,0} + \omega_i b_{cz,1} \quad (3.24c)$$

donde $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, b_{cz,0}, b_{cz,1}$ son constantes (ver referencia[9]).

3.2.7. Cálculos del volúmen del líquido saturado

El volúmen del líquido saturado es calculado mediante la ecuación de Rackett[57].

$$\nu_{L,ife}^{sat} = \nu_{c,i} Z_{c,i}^{(1-T_{r,ife})^{2/7}}, \forall i, f, e \quad (3.25)$$

donde $\nu_{c,i}$ y $Z_{c,i}$ es el volúmen crítico y el factor de compresibilidad crítica.

3.2.8. Cálculos de presión de vapor

La presión de vapor es calculado por medio de la ecuación de Riedel[32]

$$\ln P_{ife}^{sat} = A_{R,i} - \frac{B_{R,i}}{T_{r,ife}} + C_{R,i} \ln T_{r,ife} + D_{R,i} T_{r,ife}^6, \forall i, f, e \quad (3.26a)$$

Esta ecuación requiere el uso de algunos parámetros (parámetros Riedel CSP) los cuales están dados por las siguientes ecuaciones:

$$A_{R,i} = -35 Q_{R,i} \quad (3.26b)$$

$$B_{R,i} = -36 Q_{R,i} \quad (3.26c)$$

$$C_{R,i} = 42Q_{R,i} + \alpha_{Rc,i} \quad (3.26d)$$

$$D_{R,i} = -Q_{R,i} \quad (3.26e)$$

$$Q_{R,i} = 0,0838(3,758 - \alpha_{Rc,i}) \quad (3.26f)$$

$$\alpha_{Rc,i} = \frac{0,3149204\Psi_{bR,i} + \ln\left(\frac{P_{c,i}}{1,0135}\right)}{0,0838\Psi_{bR,i} - \ln\frac{T_{b,i}}{T_{c,i}}} \quad (3.26g)$$

$$\Psi_{bR,i} = -35 + 36\frac{T_{c,i}}{T_{b,i}} + 42\ln\frac{T_{b,i}}{T_{c,i}} - \left(\frac{T_{b,i}}{T_{c,i}}\right)^6 \quad (3.26h)$$

3.2.9. Cálculos del coeficiente de fugacidad

El coeficiente de fugacidad es calculado por contribución de grupos de una ecuación de estado llamada PSRK (Predictive Soave-Redlich-Kwong) el cual esta basado en la ecuación de Soave-Redlich-Kwong[55].

$$\ln\hat{\phi}_{ife} = \frac{\beta_{ife}}{\hat{\beta}_{fe}}(\hat{Z}_{fe} - \beta_{fe}) + \bar{\alpha}_{ife}\ln\frac{\hat{Z}_{fe} + \hat{\beta}_{fe}}{\hat{Z}_{fe}}, \forall i, f, e \quad (3.27)$$

Esta ecuación utiliza variables y parámetros SRK para especies puras y PSRK para mezclas.

3.2.10. Cálculos de Variables SRK y PSRK

Las variables adimensionales para especies puras i son calculadas por la ecuación estándar SRK y las variables adimensionales de mezclas son calculadas mediante la ecuación PSRK.

El factor de compresibilidad para especies puras y mezclas son calculadas como se indican a continuación:

$$Z_{ie} = 1 + \beta_{iBe} - \alpha_{iBe}\beta_{iBe}\frac{1}{Z_{ie}}\frac{Z_{ie} - \beta_{iBe}}{(Z_{ie} + \beta_{iBe})}, \forall i, e \quad (3.28a)$$

$$\hat{Z}_{fe} = 1 + \hat{\beta}_{fe} - \hat{\alpha}_{fe}\hat{\beta}_{fe}\frac{1}{\hat{Z}_{fe}}\frac{\hat{Z}_{fe} - \hat{\beta}_{fe}}{(\hat{Z}_{fe} + \hat{\beta}_{fe})}, \forall f, e \quad (3.28b)$$

La variable $\bar{\alpha}_{ife}$ en la ecuación (3.27) se define como:

$$\bar{\alpha}_{ife} = \frac{1}{A1} \left(\ln \gamma_{ifVe} + \ln \frac{\hat{\beta}_{fe}}{\beta_{ife}} + \frac{\beta_{ife}}{\hat{\beta}_{fe}} - 1 \right) + \alpha_{ife}, \forall i, f, e \quad (3.29)$$

donde γ_{ifVe} es el coeficiente de actividad.

Otras variables adimensionales utilizadas en las ecuación de fugacidad son:

$$\alpha_{ife} = \frac{0,42748}{0,08664} \frac{1}{T_{r,ife}} [1 + c_{w,i}(1 - T_{r,ife}^{0,5})]^2, \forall i, f, e \quad (3.30a)$$

$$\hat{\alpha}_{fe} = -\frac{1}{0,64663} \left(\frac{G_{fVe}^E}{R_g T_{fe}} + \sum_1^{N_C} x_{ifVe} \ln \frac{\hat{\beta}_{fe}}{\beta_{ife}} \right) + \sum_i^{N_C} x_{ifVe} \alpha_{ife}, \forall f, e \quad (3.30b)$$

$$\beta_{ife} = \frac{0,08664}{T_{r,ife}} \frac{P_e}{P_{c,i}}, \forall i, f, e \quad (3.31a)$$

$$\hat{\beta}_{fe} = \sum_i^{N_C} x_{ifVe} \beta_{ife}, \forall f, e \quad (3.31b)$$

donde x_{ifVe} es la fracción mol de la fase vapor, y $c_{w,i}$ es el factor acéntrico w_i , ecuación (3.36).

Además las variables SRK y PSRK para el cálculo de las entalpías residuales definidas anteriormente, son calculadas como:

$$a'_{ie} = -0,42748 \frac{R_g^2 T_{c,i}}{P_{c,i}} [c_{w,i} + c_{w,i}^2 (1 - T_{r,iBE}^{0,5})] T_{r,iBE}^{-0,5}, \forall i, e \quad (3.32a)$$

$$\hat{a}'_e = \hat{b} \left[\frac{1}{A1} (G_e^E)'_T + \sum_1^{N_C} \frac{z_i}{b_i} a'_{ie} + \frac{R_g}{A1} \sum_i^{N_C} z_i \ln \frac{\hat{\beta}_{De}}{\beta_{De}} \right], \forall e \quad (3.32b)$$

$$b_i = 0,08664 \frac{R_g T_{c,i}}{P_{c,i}}, \forall i \quad (3.33a)$$

$$\hat{b} = \sum_i^{N_C} z_i b_i, \forall e \quad (3.33b)$$

donde $(G_e^E)'_T$ es la energía de exceso de Gibbs a la temperatura derivativa y la cual es calculada por:

$$(G_e^E)'_T = R_g T_{De} \sum_i^{N_C} z_i (\ln \gamma_{iDe})'_T + \frac{G_{DVe}^E}{T_{De}}, \forall e \quad (3.34)$$

Por otra parte la propiedad de exceso de Gibbs es calculado como:

$$\frac{G_{fpe}^E}{R_g T_{fe}} = \sum_i^{N_C} x_{ifpe} \ln \gamma_{ifpe}, \forall f, p, e \quad (3.35)$$

Finalmente el parámetro de factor acéntrico es calculado de la siguiente manera:

$$c_{w,i} = (0,48 + 1,574w_i - 0,176w_i^2) \quad (3.36)$$

3.2.11. Cálculos del coeficiente de actividad

El coeficiente de actividad es calculado por el método UNIFAC. El método combina la solución del concepto de grupos funcionales con un modelo para coeficientes de actividad llamado UNIQUAC (Functional-group Activity Coefficients), así también usa parámetros de interacción de grupos[3].

Por lo tanto el coeficiente de actividad es calculado como:

$$\ln \gamma_{ifpe} = \ln \gamma_{ifpe}^C + \ln \gamma_{ifpe}^R, \forall i, f, p, e \quad (3.37)$$

donde γ_{ifpe}^C y $\ln \gamma_{ifpe}^R$ es el coeficiente combinatorial y coeficiente residual respectivamente, ambos adimensionales.

El coeficiente combinatorial (γ_{ifpe}^C) esta dado por:

$$\ln \gamma_{ifpe}^C = \ln \frac{r_i}{\sum_j^{N_C} r_j x_{jffe}} + \frac{10}{2} q_i \ln \frac{q_i \sum_j^{N_C} r_j x_{jffe}}{r_i \sum_j^{N_C} q_j x_{jffe}} + l_i - \frac{r_i}{\sum_j^{N_C} r_j x_{jffe}} \sum_j^{N_C} x_{jffe} l_j, \forall i, f, p, e \quad (3.38a)$$

Los subíndices i y j son los componentes de la mezcla.

Además r_i , r_j , q_i , l_i , l_j son parámetros adimensionales UNIFAC y los cuales son calculados como:

$$r_i = \sum_k^{N_G} \nu_k^{(i)} R_k, \forall i \quad (3.38b)$$

$$q_i = \sum_k^{N_G} \nu_k^{(i)} Q_k, \forall i \quad (3.38c)$$

$$l_i = \frac{10}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1), \forall i \quad (3.38d)$$

También las ecuaciones anteriores son utilizadas para el componente j .

El coeficiente residual (γ_{ifpe}^R) está dado por:

$$\ln \gamma_{ifpe}^R = \sum_k^{N_G} \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_{kfpe} - \ln \Gamma_{kfe}^{(i)}), \forall i, f, p, e \quad (3.39a)$$

$$\ln \Gamma_{kfe}^{(i)} = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m^{N_G} \theta_m \Psi_{mkfe} \right) - \sum_m^{N_G} \frac{\theta_m^{(i)} \Psi_{mkfe}}{\sum_n^{N_G} \theta_n^{(i)} \Psi_{nmfe}} \right], \forall i, k, f, e \quad (3.39b)$$

$$\ln \Gamma_{kfpe}^{(i)} = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m^{N_G} \theta_{mfpe} \Psi_{mkfe} \right) - \sum_m^{N_G} \frac{\theta_{mfpe} \Psi_{mkfe}}{\sum_n^{N_G} \theta_{nfpe} \Psi_{nmfe}} \right], \forall i, k, f, e \quad (3.39c)$$

$$\theta_m^{(i)} = \frac{Q_m X_m^{(i)}}{\sum_n^{N_G} Q_n X_n^{(i)}}, \forall i, m \quad (3.39d)$$

$$\theta_{mfpe}^{(i)} = \frac{Q_m X_{mfpe}}{\sum_n^{N_G} Q_n X_{nfpe}}, \forall m, f, p, e \quad (3.39e)$$

$$X_m^{(i)} = \frac{\nu_m^{(i)}}{\sum_n^{N_G} \nu_n^{(i)}}, \forall i, m \quad (3.39f)$$

$$X_{mfpe} = \frac{\sum_i^{N_C} x_{ifpe} \nu_m^{(i)}}{\sum_n^{N_C} (x_{ifpe} \sum_n^{N_G} \nu_n^{(i)})}, \forall m, f, p, e \quad (3.39g)$$

$$\Psi_{mnfe} = \exp \left(-\frac{a_{mn}}{T_{fe}} \right), \forall m, n, f, p, e \quad (3.39h)$$

3.2.12. Cálculos de equilibrio

Las condiciones de equilibrio líquido-vapor son calculadas a través de la ecuación Rachford-Rice[11]:

$$\sum_i^{N_C} \frac{z_i(1 - K_{ife})}{1 + \Psi_f(K_{ife} - 1)} = 0, \forall f, e \quad (3.40)$$

donde K_{ife} es la relación de equilibrio de fases y es calculado como[12]:

$$K_{ife} = \frac{\gamma_{ifLe} P_{ife}^{sat} \phi_{ife}^{sat} \exp \int_{P_{ife}^{sat}}^{P_e} \frac{\nu_{L,ife}(P)}{R_g T_{fe}} dP}{\hat{\phi}_{ife} P_e}, \forall i, f, e \quad (3.41)$$

3.2.13. Fracción mol y composiciones

La composición de la mezcla z_i y la suma de cada fracción mol debe ser igual a 1, de la siguiente forma:

$$\sum_i^{N_C} = 1 \quad (3.42)$$

Además la sumatoria de la fracción mol para cada fase, punto y nivel de presión esta dado por:

$$\sum_i^{N_C} x_{ifpe} = 1 \quad (3.43)$$

donde el subíndice p se refiere al tipo de fase líquido o vapor(L,V).

Además las composiciones de la fase líquida y la fase vapor (L/V) es calculado por[12]:

$$x_{ifLe} = \frac{z_i}{1 + \Psi_f(K_{ife} - 1)}, \forall i, f, e \quad (3.44a)$$

$$x_{ifVe} = \frac{z_i K_{ife}}{1 + \Psi_f(K_{ife} - 1)}, \forall i, f, e \quad (3.44b)$$

3.2.14. Restricciones de temperatura

Las restricciones de temperatura son establecidas para lograr el intercambio eficiente de energía entre el fluido de trabajo y la fuente de calentamiento o enfriamiento[43].

En la región de 2 fases, donde se encuentran los puntos internos, las ecuaciones son:

$$T_{f,high} + \Delta T_{min}^S \leq T_f^{HS}, \forall f \quad (3.45a)$$

$$T_{f,low} + \Delta T_{min}^S \geq T_f^{CS}, \forall f \quad (3.45b)$$

Ahora, en la región fuera de los puntos internos, las restricciones de temperatura son:

$$\hat{T}_{sub,high} + \Delta T_{min}^S \leq T^{HS,OUT} \quad (3.46a)$$

$$\hat{T}_{over,high} + \Delta T_{min}^S \leq T^{HS,IN} \quad (3.46b)$$

$$\hat{T}_{sub,low} - \Delta T_{min}^S \geq T^{CS,IN} \quad (3.46c)$$

$$\hat{T}_{over,low} - \Delta T_{min}^S \geq T^{CS,OUT} \quad (3.46d)$$

3.2.15. Restricciones de presión

$$P_{high} \geq P_{low} + \Delta P_{min} \quad (3.47)$$

ΔP_{min} es el cambio mínimo de presión dentro del ciclo.

Capítulo 4

Formulación Estocástica

La formulación propuesta de optimización puede ser escrita en una forma compacta como:

$$\begin{aligned} \min_{x,y} \quad & f(x, y, \xi) \\ \text{s.t.} \quad & g(x, y, \xi) \geq 0, \end{aligned} \tag{4.1}$$

donde x son las variables de diseño (composiciones de la mezcla), y son variables de operación (presión, temperatura, entalpía, etc.), y ξ son parámetros (temperatura de la fuente de calor, eficiencias de los equipos, parámetros físicos). La función objetivo $f(\cdot)$ es el negativo de la eficiencia global del ciclo (se esta maximizando la eficiencia).

Se asume que los parámetros son realizaciones de una variable aleatoria discreta Ξ (denotado como ξ_1, \dots, ξ_n) y con probabilidades correspondientes $p_{\xi_1}, \dots, p_{\xi_n}$. Las realizaciones son encapsuladas en un conjunto de escenarios $\Omega := \{\xi_1, \dots, \xi_n\}$. Se usan estas definiciones para formular el siguiente problema de optimización estocástico.

$$\begin{aligned} \min_{x, y(\Xi)} \quad & \mathbb{E}[\varphi(x, y(\Xi), \Xi)] \\ \text{s.t.} \quad & g(x, y(\xi), \xi) \geq 0, \quad \xi \in \Omega, \end{aligned} \tag{4.2}$$

donde $\mathbb{E}[\Xi]$ es el valor esperado de la variable aleatoria Ξ y está dado por $\sum_{\xi \in \Omega} p_{\xi} \xi$. La función $\varphi(\cdot)$ es una función general que es usada para representar diferentes estadísticas de $f(x, y(\Xi), \Xi)$ (por ejemplo, varianza, peor caso, valor en riesgo condicional). Se considerarán estos casos en las siguientes secciones.

En la formulación de optimización estocástica, el objetivo es encontrar una variable de diseño x y las correspondientes variable de recurso $y(\Xi)$ tal que una estadística dada se minimiza. En otras palabras, un programa estocástico da una sola decisión x que funciona mejor en algún sentido estadístico (por ejemplo, en el promedio o

en el peor de los casos) sobre un conjunto de escenarios Ω . En nuestro caso, x es la composición del fluido de trabajo que se busca diseñar.

Es también frecuente el interés para resolver el llamado problema de *información perfecta* en el cual se asume que se puede identificar un diseño óptimo $x(\xi)$ por cada escenario $\xi \in \Omega$. Estos diseños *ideales* son obtenidos mediante la solución del problema:

$$\min_{x(\Xi), y(\Xi)} \mathbb{E}[\varphi(x(\Xi), y(\Xi), \Xi)] \quad (4.3a)$$

$$\text{s.t. } g(x(\xi), y(\xi), \xi) \geq 0, \xi \in \Omega, \quad (4.3b)$$

Claramente, los diseños $x(\Xi)$ son incapturables (en este contexto, esto implica que puede cambiar el fluido de trabajo en cada escenario $\xi \in \Omega$). El diseño de información perfecta, sin embargo puede ser usado como base para comparar diseños óptimos obtenidos de (4.2).

4.1. Valor Esperado

Cuando $\varphi(\cdot) = f(\cdot)$ se tiene que la función objetivo en (4.2) es simplemente:

$$\mathbb{E}[\varphi(x, y(\Xi), \Xi)] = \sum_{\xi \in \Omega} p_{\xi} f(x, y(\xi), \xi). \quad (4.4)$$

Aquí, el objetivo es encontrar un diseño que funcione mejor en promedio. Este diseño, sin embargo no controla el desempeño del sistema en los escenarios de las colas (extremos).

4.2. Medidas de Riesgo

Se usan medidas de riesgo para dar forma al comportamiento del diseño del ORC en escenarios extremos[49, 50]. Se consideran la varianza y el valor en riesgo condicional (CVaR).

4.2.1. Varianza

La varianza es una medida de dispersión de $f(x, y(\Xi), \Xi)$. Mediante el uso de:

$$\varphi(x, y(\Xi), \Xi) := (f(x, y(\Xi), \Xi) - \mathbb{E}[f(x, y(\Xi), \Xi)])^2 \quad (4.5)$$

en (4.2), se nota que la función objetivo resulta:

$$\mathbb{V}[f(x, y(\Xi), \Xi)] = \mathbb{E} [(f(x, y(\Xi), \Xi) - \mathbb{E}[f(x, y(\Xi), \Xi)])^2]. \quad (4.6)$$

La varianza permite al decisor reducir las colas de la distribución asociadas a escenarios extremos. Con esto, el objetivo es encontrar un diseño que se ejecute mejor en el peor caso o que reduzca la variabilidad en el desempeño. Con respecto al enfoque de minimización de la varianza puede ser visto como una forma de mejorar la flexibilidad (asegurando que el sistema se comporta lo más cerca posible de la media para todos los escenarios). Dado que la media y la varianza son a menudo conflictivas, por lo general se manejan simultáneamente minimizando un objetivo de media-varianza ponderada. Esto corresponde al uso de:

$$\varphi(x, y(\Xi), \Xi) := f(x, y(\Xi), \Xi) + \kappa(f(x, y(\Xi), \Xi) - \mathbb{E}[f(x, y(\Xi), \Xi)])^2 \quad (4.7)$$

en (4.2) se nota que la función objetivo resulta: $\mathbb{E}[f(x, y(\Xi), \Xi)] + \kappa \mathbb{V}[f(x, y(\Xi), \Xi)]$. Aquí, $\kappa \geq 0$ es el peso.

Como se mencionó en la sección 2.5.1 la varianza penaliza las desviaciones alrededor de la media simétricamente [49]. Esto es indeseable en aplicaciones como el diseño del ORC donde se tiene interés en penalizar desviaciones por debajo de la media (es decir, buscamos mantener las que están por encima de la eficiencia media intacta).

4.2.2. Valor en riesgo condicional (CVaR)

CVaR puede ser definida como la esperanza condicional de Ξ en exceso de VaR [53]. Matemáticamente, como se especificó en 2.5.3, se tiene que:

$$\text{CVaR}_{1-\alpha}(\Xi) := \mathbb{E}[\Xi | \Xi \geq \text{VaR}_{1-\alpha}(\Xi)]. \quad (4.8)$$

Interesantemente, CVaR puede ser calculado como la solución del problema de optimización:

$$\text{CVaR}_{1-\alpha}(\Xi) = \inf_t \left\{ t + \frac{1}{\alpha} \mathbb{E}[\Xi - t]_+ \right\} \quad (4.9)$$

y es fácil mostrar que el valor de t que minimiza el lado derecho (denotado como t^*) es:

$$t^* = \text{VaR}_{1-\alpha}(\Xi). \quad (4.10)$$

Se puede formular un problema de optimización estocástico para minimizar CVaR en la forma (4.2) definiendo:

$$\varphi(x, y(\Xi), \Xi) := \inf_t \left\{ t + \frac{1}{\alpha} [f(x, y(\Xi), \Xi) - t]_+ \right\}. \quad (4.11)$$

Es bien sabido (2.5.3) que el problema de minimización de CVaR puede ser reformulado como:

$$\begin{aligned} & \min_{x, y(\Xi), t} \mathbb{E} \left[t + \frac{1}{\alpha} \varphi(\Xi) \right] \\ & \text{s.t. } f(x, y(\xi), \xi) - t \leq \varphi(\xi), \quad \xi \in \Omega \\ & \quad g(x(\xi), y(\xi), \xi) \geq 0, \quad \xi \in \Omega \\ & \quad \varphi(\xi) \geq 0, \quad \xi \in \Omega. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Una propiedad clave de $\text{CVaR}_{1-\alpha}(\Xi)$ es que converge al valor esperado ($\mathbb{E}[\Xi]$) cuando $\alpha \rightarrow 1$ y el valor del peor caso (denotado como $\text{ess sup } \Xi$) cuando $\alpha \rightarrow 0$. La propiedad de convergencia para el peor caso puede ser establecida cuando CVaR puede ser escrita como:

$$\text{CVaR}_{1-\alpha}(\Xi) = \text{VaR}_{1-\alpha}(\Xi) + \alpha^{-1} \mathbb{E}[\Xi - \text{VaR}_{1-\alpha}(\Xi)]_+ \quad (4.13)$$

y notando que $\lim_{\alpha \rightarrow 0} \text{VaR}_{1-\alpha}(\Xi) = \text{ess sup } \Xi$ y en consecuencia $\lim_{\alpha \rightarrow 0} \mathbb{E}[\Xi - \text{VaR}_{1-\alpha}(\Xi)]_+ = 0$. La convergencia al valor esperado puede ser establecida al notar que $\lim_{\alpha \rightarrow 1} \text{VaR}_{1-\alpha}(\Xi) = \text{ess inf } \Xi$ (el valor mas pequeño de Ξ) y por lo tanto $\lim_{\alpha \rightarrow 1} \mathbb{E}[\Xi - \text{VaR}_{1-\alpha}(\Xi)]_+ = \mathbb{E}[\Xi] - \text{ess inf } \Xi$.

Otra propiedad clave que a menudo no se destaca en la literatura es que CVaR es de hecho una suma ponderada de $\mathbb{E}[\Xi]$ y de una *métrica de dispersión asimétrica* de Ξ (que se denota como \mathbb{D}_κ). Matemáticamente, se tiene que CVaR satisface:

$$\text{CVaR}_{1-\alpha}[\Xi] = \mathbb{E}[\Xi] + \mathbb{D}_\kappa[\Xi] \quad (4.14)$$

con

$$\mathbb{D}_\kappa[\Xi] := \inf_t \mathbb{E} \{ [t - \Xi]_+ + \kappa [\Xi - t]_+ \}. \quad (4.15)$$

y $\kappa = \frac{\alpha}{1-\alpha}$. Aquí, otra vez, el valor de t que minimiza el lado derecho es simplemente $t^* = \text{VaR}_{1-\alpha}(\Xi)$. CVaR por lo tanto minimiza simultáneamente el valor esperado y penaliza desviaciones arriba de VaR usando un peso $\kappa \geq 1$ que se hace más grande y más grande a medida que $\alpha \rightarrow 1$ (los valores por debajo del VaR son penalizados usando un peso de uno). Esta propiedad de penalización asimétrica proporciona un beneficio clave sobre la formulación de media-varianza y destaca que CVaR naturalmente compensa el desempeño del promedio y el peor caso.

Capítulo 5

Caso de estudio

El caso de estudio esta basado en el trabajo presentado por Molina-Thierry et al.[43]. En ese trabajo, los autores estudiaron el diseño de fluidos de trabajo para el ORC usando fuentes de baja temperatura y el sistema de parámetros mostrados en la Tabla 5.1.

Cuadro 5.1: Parámetros para el caso de estudio.

Parametro	Valor	Unidades
$T^{HS,IN}$	423.15(150)	$K(^{\circ}C)$
$T^{CS,IN}$	293.15(20)	$K(^{\circ}C)$
η_{SP}	0.9	-
η_{ST}	0.9	-
ΔT^{CS}	10	$K(^{\circ}C)$
ΔT^{HS}	20	$K(^{\circ}C)$
ΔP_{min}	1	bar
ΔT_{min}	5	K
R_g	8.314	$kJkmol^{-1}K^{-1}$
N_{Ψ}	8.314	$kJkmol^{-1}K^{-1}$

Donde $T^{HS,IN}$ y $T^{CS,IN}$ son las temperaturas de entrada de la fuente de calor y del fluido de enfriamiento, η_{SP} y η_{ST} son eficiencias de la bomba y la turbina respectivamente, ΔP_{min} es la diferencia mínima de presión en el ciclo, ΔT_{min} es la diferencia mínima en los perfiles de temperatura y N_{Ψ} es el número de puntos internos de la región de dos fases del ciclo termodinámico.

El conjunto de compuestos utilizados para formar las mezclas son tomados de el trabajo presentado por Palma et al.; mediante el diseño molecular asistido por computadora (CAMD Computer-aided molecular design) diseñaron fluidos de tra-

bajo óptimos para un ciclo Rankine orgánico [40]. Estos fluidos de trabajo son compuesto orgánicos y refrigerantes, (Tabla 5.2) los cuales presentan además un bajo nivel de toxicidad en comparación con otros fluidos de trabajo orgánicos diseñados en años anteriores.

Cuadro 5.2: Conjunto de compuestos diseñados como fluidos de trabajo para un ciclo Rankine Orgánico.

	Nombre del compuesto
R-21	Diclorofluorometano
R-22	Clorodifluorometano
R-23a	Trifluorometano
R-32	Difluorometano
R-41a	Fluorometano
R-116a	Hexafluoroetano
R-125	Pentafluoroetano
R-134a	1,1,1,2-Tetrafluoroetano
R-141b	1,1-Dicloro-1-fluoroetano
R-142b	1-Cloro-1,1-difluoroetano
R-143a	1,1,1-Trifluoroetano
R-152a	1,1-Difluoroetano
R-170a	Etano
R-218	Octafluoropropano
R-227ea	1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropano
R-245ca	1,1,2,2,3-Pentafluoropropano
HC-270	Ciclopropano
R-290	Propano
R-C318	Octafluorociclobutano
R-3-1-10	Decafluorobutano
FC-4-1-12	Dodecafluoropentano
R-600	Butano
R-600a	Isobutano
R-601	Pentano
R-1270	Propeno

5.1. Optimización Determinística

En esta sección se resuelve el modelo de optimización determinístico para ilustrar como el uso de mezclas multicomponentes puede mejorar la eficiencia del ciclo Rankine orgánico. Se considera que la fuente de calor tiene una temperatura de $T^{HS,IN} = 150^\circ \text{ C}$. En la Tabla 5.3 se compara la eficiencia general del ciclo η para 3 diferentes configuraciones. En la primera configuración se maximizó la eficiencia del ORC usando una mezcla orgánica (n-butano y n-pentano), en la segunda configuración se maximizó la eficiencia del ORC usando un componente puro (n-pentano), y en la tercera configuración se calculó la eficiencia para un ciclo Rankine convencional que usa agua como fluido de trabajo. Como puede verse, la mezcla orgánica logró una eficiencia de 18 %, mientras que el ciclo Rankine estándar pudo solo lograr una eficiencia de 2.6 % (una mejora de un factor de 3). Se observa también que la eficiencia del fluido de un solo componente es inferior en sólo un 1 %, pero este hecho puede traducirse en pérdidas significativas en los sistemas de generación a gran escala.

Cuadro 5.3: Desempeño óptimo de fluidos de trabajo de un solo componente y multicomponente.

$T^{HS,IN} (^\circ \text{ C})$	150		
	ORC		Estándar RC
	Multi-Comp.	1-Comp	1-Comp
z_{C_4}	0.35	-	-
z_{C_5}	0.65	1.00	-
z_{H_2O}	-	-	1.00
η	18.2 %	16.7 %	2.6 %
W_{net}	7442	6345	1168
q_{IN}	38358	37841	44964
tiempo de CPU (s)	9.4	7.4	10.1
# variables	3283		

El modelo de optimización se implementó en GAMS y se resolvió mediante CONOPT. El tiempo de computo para las 3 configuraciones fue menos de 1 minuto.

5.2. Optimización Robusta

En esta sección se presenta el análisis robusto del problema de optimización. El problema de optimización se resolvió mediante el uso de escenarios y probabilidades

para tratar las incertidumbres (variabilidades). Los parámetros que se consideraron con variabilidad fueron: temperatura de la fuente de calor $T^{HS,IN}$, eficiencia de la turbina η_{ST} , eficiencia de la bomba η_{SP} y temperatura del fluido de enfriamiento $T^{CS,IN}$. Se consideró además una mezcla orgánica formada de 4 posibles compuestos: pentafluoropropano ($C_3H_3F_5$), dodecafluoropentano (C_5F_{12}), n-butano (C_4), y n-pentano (C_5). Para todos los casos se consideraron 5 escenarios con una probabilidad específica como se indica a continuación:

Cuadro 5.4: Escenarios y probabilidades

Escenarios Ξ	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	ξ_5
Probabilidad	0.1	0.2	0.4	0.2	0.1

Primero se resuelve el modelo de optimización determinístico para un solo escenario (sin variabilidad en ningún parámetro). En este caso se consideró un valor nominal de la temperatura de la fuente de calor de $T^{HS,IN} = 140^\circ C$, valor nominal de la temperatura de la fuente de enfriamiento de $T^{CS,IN} = 20^\circ C$, valor nominal de la eficiencia de los equipos de $\eta_{ST} = \eta_{SP} = 0.90$. Como se puede observar en los resultados de la Tabla 5.5, la composición óptima de la mezcla es de 70 % C_5 y 30 % $C_3H_3F_5$. Además el trabajo neto de salida del ciclo fue de 6810.6773 KJ y la eficiencia global del ciclo fue de 17.5 %.

El primer caso que se considera es variabilidad en la temperatura de la fuente de calor (Tabla 5.6), denominada como $T^{HS,IN}$, la cual corresponde a la temperatura de entrada de la fuente de calor de baja temperatura al evaporador. El valor nominal correspondiente a $T^{HS,IN}$ es de $140^\circ C$, con una desviación de 10 grados hacia la derecha y hacia la izquierda lo que comprende un rango entre $130 - 150^\circ C$.

En los resultados de la Tabla 5.6 se puede observar que la mezcla óptima está compuesta cerca de 80 % n-pentano y 20 % n-butano, en comparación al caso sin incertidumbre, se puede notar que la mezcla ya no esta conformada de $C_3H_3F_5$ sino de n-butano. Además la presión del fluido de trabajo no varía en cada escenario pero las temperaturas del fluido de trabajo en cada cambio de fase y la eficiencia del ciclo en cada escenario presentan una cierta variabilidad que disminuye conforme la temperatura de la fuente de calor disminuye. La eficiencia global del ciclo fue de 17.1 %.

El siguiente caso que se analiza es la variabilidad en la eficiencia de la turbina η_T cuyo valor nominal es 90 %. El rango de eficiencia que se considera es de 80-100 %. Se sabe que un escenario con eficiencia de 100 % es solamente ideal y se considerará para efectos del estudio. Los parámetros como temperatura de la fuente de calor, eficiencia

Cuadro 5.5: Resultados sin incertidumbre.

$z_{C_3H_3F_5}$	0.2973
$z_{C_5F_{12}}$	-
z_{C_4}	-
z_{C_5}	0.7027
$F_{obj}(\eta)$	0.175
P_{High}	15.7491
$\tilde{T}_{sub,High}$	298.1500
$T_{B,High}$	398.2878
$T_{D,High}$	407.1766
$\tilde{T}_{over,High}$	407.1766
P_{Low}	1.1399
$\tilde{T}_{sub,Low}$	298.1500
$T_{B,Low}$	298.1500
$T_{D,Low}$	305.2128
$\tilde{T}_{over,Low}$	339.9122
ΔH^{LV}	26849.0164
W_{net}	6810.6773
q_{IN}	38858.0651

de la bomba y temperatura de la fuente de enfriamiento son los considerados en el caso sin variabilidad.

Los resultados muestran en este caso que la mezcla óptima que se obtuvo fue de 70 % pentano y 30 % $z_{C_3H_3F_5}$, que son los mismos componentes que se obtuvieron en el caso sin variabilidad; la eficiencia del ciclo global fue de 17.5 %, sin embargo para cada escenario la eficiencia del ciclo presenta una fuerte variabilidad en un rango de 15-19 % el cual aumenta a medida que la eficiencia de la turbina es mayor.

El tercer caso que se estudia es la variabilidad en la eficiencia de la bomba, que al igual al caso anterior, el valor nominal que se asigna es de 90 % y el rango para 5 escenarios es de 80-100 %. La temperatura de la fuente de calor, la eficiencia de la turbina y la temperatura de la fuente de enfriamiento toman los valores nominales del caso sin variabilidad.

Los resultados muestran que se obtuvo una mezcla óptima de 70 % pentano y 30 % $z_{C_3H_3F_5}$, la eficiencia global del ciclo que comprende el rango de eficiencias de la bomba fue de 17.4 %. Además se puede ver que las eficiencias en cada uno de los escenarios no presentan variabilidad.

El último caso que se analiza con optimización robusta es el diseño de una mezcla

Cuadro 5.6: Caso I. Variabilidad en la temperatura de la fuente de calor $T^{HS,IN}$

$T^{HS,IN} (^{\circ}C)$	150	145	140	135	130
$z_{C_3H_3F_5}$	-				
$z_{C_5F_{12}}$	-				
z_{C_4}	0.21				
z_{C_5}	0.79				
$Fobj (\eta)$	17.1 %				
P_{High}	12.53	12.53	12.53	12.53	12.53
$\check{T}_{sub,High}$	298.15	298.15	298.15	298.15	298.15
$T_{B,High}$	409.89	398.30	398.30	392.63	379.23
$T_{D,High}$	402.68	402.68	402.68	397.20	384.23
$\check{T}_{over,High}$	402.68	402.68	402.68	401.20	398.15
P_{Low}	1.03	1.03	1.03	1.0334	1.03
$\check{T}_{sub,Low}$	298.15	298.15	298.15	298.15	298.15
$T_{B,Low}$	298.15	298.15	298.15	298.15	298.15
$T_{D,Low}$	305.19	305.19	305.19	305.19	305.19
$\check{T}_{over,Low}$	335.82	335.82	335.82	337.67	342.47
ΔH^{LV}	18316.1	18316.1	18316.1	18950.3	20300.9
W_{net}	6468.07	6468.07	6468.07	6254.4	5695.4
η_I	17.37	17.37	17.37	16.80	15.30
q_{IN}	37226.4064	37226.4064	37226.4064	37226.4064	37226.4064

Cuadro 5.7: Caso II. Variabilidad en eficiencia de la turbina η_T

η_T	0.80	0.85	0.90	0.95	1.000
$z_{C_3H_3F_5}$	0.2973				
$z_{C_5F_{12}}$	-				
z_{C_4}	-				
z_{C_5}	0.7027				
$Fobj(\eta_I)$	0.175				
P_{High}	15.7491	15.7491	15.7491	15.7491	15.7491
$\check{T}_{sub,High}$	298.1500	298.1500	298.1500	298.1500	298.1500
$T_{B,High}$	398.2878	398.2878	398.2878	398.2878	398.2878
$T_{D,High}$	407.1766	407.1766	407.1766	407.1766	407.1766
$\check{T}_{over,High}$	407.1766	407.1766	407.1766	407.1766	398.1500
P_{Low}	1.1399	1.1399	1.1399	1.1399	1.1399
$\check{T}_{sub,Low}$	298.1500	298.1500	298.1500	298.1500	298.1500
$T_{B,Low}$	298.1500	298.1500	298.1500	298.1500	298.1500
$T_{D,Low}$	305.2128	305.2128	305.2128	305.2128	305.2128
$\check{T}_{over,Low}$	339.9122	339.9122	339.9122	339.9122	339.9122
ΔH^{LV}	19148.8683	19148.8683	19148.8683	19148.8683	19148.8683
W_{net}	6033.6725	6033.6725	6033.6725	6033.6725	6033.6725
η_I	0.1553	0.1653	0.1753	0.1853	0.1953
q_{IN}	38858.0651	38858.0651	38858.0651	38858.0651	38858.0651

Cuadro 5.8: Caso III. Variabilidad en eficiencia de la bomba η_P

η_P	0.80	0.85	0.90	0.95	1.000
$z_{C_3H_3F_5}$	0.2973				
$z_{C_5F_{12}}$	-				
z_{C_4}	-				
z_{C_5}	0.7027				
$F_{obj}(\eta_I)$	0.174				
P_{High}	15.6434	15.6691	15.6921	15.7128	15.7314
$\check{T}_{sub,High}$	298.1500	298.3898	298.6037	298.7955	298.9686
$T_{B,High}$	397.9592	398.0451	398.1216	398.1902	398.2521
$T_{D,High}$	406.8516	406.9369	407.0129	407.0811	407.1426
$\check{T}_{over,High}$	406.8516	406.9369	407.0129	407.0811	407.1426
P_{Low}	1.1395	1.1495	1.1585	1.1666	1.1740
$\check{T}_{sub,Low}$	298.1500	298.3898	298.6037	298.7955	298.9686
$T_{B,Low}$	298.1500	298.3898	298.6037	298.7955	298.9686
$T_{D,Low}$	305.2138	305.4612	305.6818	305.8797	306.0582
$\check{T}_{over,Low}$	339.7765	340.0089	340.2158	340.4013	340.5686
ΔH^{LV}	38797.5513	38777.9588	38760.4736	38744.7731	38730.5971
W_{net}	6769.6238	6764.5774	6760.0965	6756.0912	6752.4896
η_I	0.1745	0.1744	0.1744	0.1744	0.1743
q_{IN}	38797.5513	38777.9588	38760.4736	38744.7731	38730.5971

cuando existe variabilidad en la temperatura de entrada del fluido de enfriamiento ($T^{CS,IN}$) en el condensador. El valor nominal es de $20^\circ C$.

Cuadro 5.9: Caso IV. Variabilidad en la temperatura del fluido de enfriamiento.

$T^{CS,IN}$ ($^\circ C$)	10	15	20	25	30
$z_{C_3H_3F_5}$	0.3120				
$z_{C_5F_{12}}$	-				
z_{C_4}	0.0356				
z_{C_5}	0.6525				
$Fobj$ (η_I)	0.169				
P_{High}	13.9826	13.9826	14.7337	15.5088	16.3057
$\tilde{T}_{sub,High}$	293.1606	293.1606	298.1500	303.1500	303.1500
$T_{B,High}$	389.9443	389.9443	392.5970	395.2303	397.8377
$T_{D,High}$	398.9688	398.9688	401.6094	404.2255	406.8101
$\tilde{T}_{over,High}$	398.9688	398.9688	401.6094	404.2255	406.8101
P_{Low}	1.0132	1.0132	1.2177	1.4536	1.7235
$\tilde{T}_{sub,Low}$	293.1606	293.1606	298.1500	303.1500	308.1500
$T_{B,Low}$	293.1606	293.1606	298.1500	303.1500	308.1500
$T_{D,Low}$	300.6144	300.6144	305.7367	310.8670	315.9939
$\tilde{T}_{over,Low}$	332.0617	332.0617	337.3078	342.4595	347.5143
ΔH^{LV}	19771.7204	19771.7204	19488.7233	19199.9622	18906.1106
W_{net}	6719.9627	6719.9627	6417.7310	6122.5152	5834.8588
η_I	0.1751	0.1751	0.1697	0.1643	0.1590
q_{IN}	38369.9520	38369.9520	37820.7544	37260.3707	36690.1081

En este caso podemos notar que la mezcla óptima del fluido de trabajo esta conformada de 3 componentes: 65.2 % de C_5 , 31.2 % de $C_3H_3F_5$, 3.6 % de C_4 . Algo muy interesante que se puede observar es que al igual que los casos anteriores el compuesto mas predominante en la mezcla sigue siendo el pentano. La eficiencia global de ciclo para el rango de temperaturas de $10-30^\circ C$ es de 16.9 % y las eficiencias para cada escenario si presentaron cierta variabilidad, la cual incrementó conforme la temperatura decrementó

5.3. Optimización estocástica

En esta sección se presenta el análisis estocástico para el modelo de optimización. Este tipo de formulación presenta una optimización mas rigurosa en el cual se requiere un diseño de un fluido de trabajo capaz de soportar incertidumbres (varia-

bilidad) en factores que afectan la operación del ORC, así como la implementación de medidas de riesgo para el análisis de incertidumbres. En particular se consideró variabilidad en la temperatura de la fuente de calor (denotada como $T^{HS}(\Xi)$) y en la eficiencia de la turbina (denotada como $\eta_T(\Xi)$). En un primer caso se consideró variabilidad en $\eta_T(\Xi)$ y manteniendo fijo el valor nominal del $T^{HS}(\Xi)$. En un segundo caso se consideró variabilidad en $\eta_T(\Xi)$ y manteniendo fijo el valor de $T^{HS}(\Xi)$. En un tercer caso se consideró variabilidad simultánea en la eficiencia de la turbina y la temperatura de la fuente de calor. Estos estudios están diseñados con el fin de entender los factores que tienen el efecto más fuerte sobre el funcionamiento y la forma en las que influyen en la composición óptima de la mezcla orgánica. En nuestra formulación, tratamos a la composición de los cuatro componentes como variables de primera etapa (diseño), mientras que el resto de las variables operacionales son variables de dos etapas (recurso). Se consideró una mezcla orgánica formada de 4 posibles compuestos: pentafluoropropano ($C_3H_3F_5$), dodecafluoropentano (C_5F_{12}), n-butano (C_4), y n-pentano (C_5).

Caso I. Incertidumbre en la temperatura de la fuente de calor

Para este caso se considera que la temperatura de la fuente de calor varía en el rango de $150 - 130^\circ C$ y que dicho rango abarca 5 escenarios. La eficiencia de la turbina se fija de 90 %. Primero se evalúa el impacto de la fuente de calor en la eficiencia y en la composición óptima de la mezcla de fluido de trabajo. Esto se realiza mediante información perfecta (4.3). Se puede notar que este caso es equivalente a realizar un análisis de sensibilidad y no de un diseño implementable debido a que la composición del fluido de trabajo cambia para cada temperatura (escenario). Sin embargo, esta solución puede ser usada como referencia de un desarrollo ideal, ya que el fluido de trabajo que se diseñará no puede exceder la eficiencia del diseño realizado mediante información perfecta. Los resultados son presentados en la Tabla 5.10, donde se puede observar que en todos los casos, una mezcla multicomponente es necesario para maximizar la eficiencia. Además también podemos observar que la composición cambia drásticamente a diferentes temperaturas, pero el compuesto n-pentano prevalece en todos los casos y domina la mezcla. Curiosamente a mayor temperatura, la fracción óptima de n-butano es mayor (16-35 %), pero disminuye rápidamente a medida que la temperatura de la fuente de calor disminuye. A temperaturas medias $C_3H_3F_5$ se convierte en una alternativa más eficiente, mientras que a bajas temperaturas C_5F_{12} resulta más prominente. Por otro lado se puede ver que

la eficiencia óptima del ciclo decae desde 18.3 % a 16.2 % conforme la temperatura de la fuente de calor disminuye.

Después se resuelve el problema de optimización estocástico (4.2) para encontrar un óptima mezcla de fluido de trabajo que maximice la eficiencia para todo el rango de temperaturas. Los resultados son presentados en la tabla 5.11. Con estos resultados se encontró que la composición óptima del fluido de trabajo es una mezcla binaria compuesta de 79 % n-pentano y 21 % n-butano. Además se puede notar que la eficiencia máxima promedio del ciclo es 16.9 %, mientras que las eficiencias para cada escenario abarcan el rango de 17.1 %-16.2 %.

Cuadro 5.10: Diseño de información perfecta para Caso I: variabilidad en $T^{HS}(\Xi)$ y fijando $\eta_T(\Xi) = 90$ %.

	$T^{HS}(\Xi)$ en ($^{\circ}C$)				
	150	145	140	135	130
$z_{C_3H_3F_5}$	-	0.028	0.298	0.280	0.194
$z_{C_5F_{12}}$	-	-	-	0.043	0.099
z_{C_4}	0.35	0.161	-	-	-
z_{C_5}	0.65	0.811	0.702	0.677	0.707
$\eta(\Xi)$	18.2 %	17.9 %	17.5 %	16.9 %	16.3 %
$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	17.4 %				

Cuadro 5.11: Diseño estocástico para Caso I: variabilidad en $T^{HS}(\Xi)$ y fijando $\eta_T(\Xi) = 90$ %.

	$T^{HS}(\Xi)$ en ($^{\circ}C$)				
	150	145	140	135	130
$z_{C_3H_3F_5}$	-				
$z_{C_5F_{12}}$	-				
z_{C_4}	0.211				
z_{C_5}	0.789				
$\eta(\Xi)$	17.1 %	17.1 %	17.1 %	16.8 %	16.2 %
$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	16.9 %				

Por otra parte se exploran los factores de competencia existentes (*trade-offs*) de la eficiencia media, y desempeño a temperaturas extremas. Para ello, se consideró un modelo de optimización estocástica que maximiza la eficiencia media y minimiza la varianza (Table 5.12). Para esto se calcularón las diferentes soluciones Pareto. Los resultados se ilustran en la figura 5.1. Como puede verse a medida que la eficiencia

incrementa, la varianza también lo hace y por lo tanto el desempeño se degrada en los extremos del rango de temperaturas de la fuente de calor. Se observa también que la varianza penaliza fuertemente las desviaciones alrededor de la media y además se degrada el desempeño a altas temperaturas, lo cual no es deseable. Una vez más, esto es debido a la penalización simétrica inducida por la varianza.

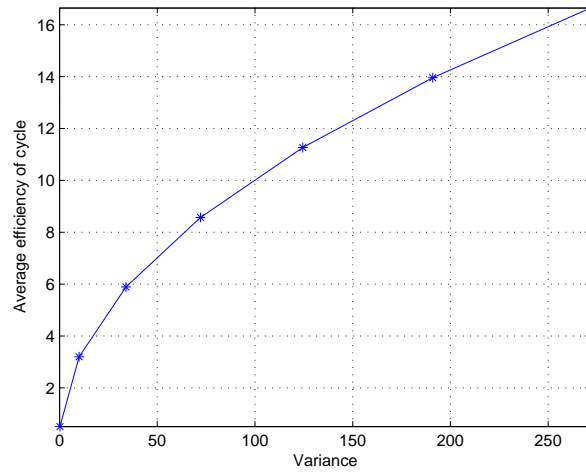


Figura 5.1: Curva de competencia de la varianza media para Caso I.

Ahora se explora el diseño óptimo para CVaR en el rango de $\alpha \in [0, 1]$ (Tabla 5.13). Para $\alpha = 1/5$ se puede observar que la minimización de CVaR está mejorando el peor caso de eficiencia del valor esperado de 16.2 % a 16.5 % y se puede ver que el sistema tiene la misma eficiencia en todos los escenarios. Además podemos ver por lo tanto que el rendimiento de este diseño es robusto. También se tiene en cuenta que esta solución tiene esencialmente cero varianza pero no se identifica con el modelo de media-varianza. De nuevo, esto pone de manifiesto que la varianza no es una métrica de dispersión deseable.

Caso II. Incertidumbre en la eficiencia de la turbina

En este segundo caso de estudio se quiere encontrar una mezcla óptima para el ORC que sea robusta para la variabilidad en la eficiencia de la turbina $\eta_T(\Xi)$. Se abarcó un rango de la eficiencia de la turbina de 90-70 % con 5 escenarios. En este caso, se mantuvo la temperatura de la fuente de calor a 150 °C. El diseño de la mezcla mediante información perfecta es mostrado en la Tabla 5.14. Se puede observar que la eficiencia de la turbina tiene un mayor efecto en la eficiencia general del ciclo que la temperatura de la fuente de calor. La eficiencia cambia de 18.4 % a

Cuadro 5.12: Diseño de varianza media para Caso I: variabilidad en $T^{HS}(\Xi)$ y fijando $\eta_T(\Xi) = 90\%$.

	$T^{HS}(\Xi)$ in ($^{\circ}C$)	150	145	140	135	130
1	$\eta(\Xi)$	16.8 %	16.8 %	16.8 %	16.8 %	16.0 %
	$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	16.6 %				
	$\mathbb{V}(\eta(\Xi))$	271.6				
2	$\eta(\Xi)$	14.0 %	14.0 %	14.0 %	14.0 %	14.0 %
	$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	14.0 %				
	$\mathbb{V}(\eta(\Xi))$	190.9				
3	$\eta(\Xi)$	11.3 %	11.3 %	11.3 %	11.3 %	11.3 %
	$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	11.3 %				
	$\mathbb{V}(\eta(\Xi))$	124.5				
4	$\eta(\Xi)$	8.58 %	8.58 %	8.58 %	8.58 %	8.58 %
	$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	8.58 %				
	$\mathbb{V}(\eta(\Xi))$	72.13				
5	$\eta(\Xi)$	5.89 %	5.89 %	5.89 %	5.89 %	5.89 %
	$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	5.89 %				
	$\mathbb{V}(\eta(\Xi))$	34.0				
6	$\eta(\Xi)$	3.19 %	3.21 %	3.20 %	3.20 %	3.20 %
	$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	3.2 %				
	$\mathbb{V}(\eta(\Xi))$	10.04				
7	$\eta(\Xi)$	0.49 %	0.49 %	0.49 %	0.49 %	0.59 %
	$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	0.51 %				
	$\mathbb{V}(\eta(\Xi))$	0.257				

14.2%. Interesantemente, se puede notar que en este caso $C_3H_3F_5$ se convierte en un componente bastante prominente en la mezcla, pero el pentano es aún el más dominante.

En el caso del diseño estocástico mostrado en la Tabla 5.15, se puede ver que la mezcla óptima está compuesta de cerca de 96 % C_5F_{12} y 4 % n-butano. Se puede ver este fluido de trabajo logra una solución compromiso entre los escenarios. Esto pone de manifiesto que ciertas mezclas de componentes son más eficientes que otros en la absorción de la variabilidad en las condiciones del sistema. También destacamos que la solución compromiso obtenido con la optimización estocástica logra eficiencias en el rango 14.5-11.1 %, las cuales son claramente más bajas que las que se encontraron mediante información perfecta. Para el caso de CVaR, se encontró que todos las soluciones son las mismas en el rango de $\alpha = [0, 1]$. Esto es mostrado en la Tabla 5.16. Los resultados implican que el sistema tiene una flexibilidad limitada para

Cuadro 5.13: Diseño de CVaR para Caso I: variabilidad en $T^{HS}(\Xi)$ y fijando $\eta_T(\Xi) = 90\%$.

	$T^{HS}(\Xi)$ en ($^{\circ}C$)	150	145	140	135	130
$\alpha=1/5$	$\eta(\Xi)$	16.5 %	16.5 %	16.5 %	16.5 %	16.5 %
	$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	16.5 %				
	VaR	16.5 %				
	CVaR	16.5 %				
$\alpha=2/5$	$\eta(\Xi)$	16.7 %	16.7 %	16.7 %	16.7 %	16.4 %
	$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	16.6 %				
	VaR	16.7 %				
	CVaR	16.6 %				
$\alpha=3/5$	$\eta(\Xi)$	16.7 %	16.7 %	16.7 %	16.7 %	16.4 %
	$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	16.6 %				
	VaR	16.7 %				
	CVaR	16.6 %				
$\alpha=4/5$	$\eta(\Xi)$	16.7 %	16.7 %	16.7 %	16.7 %	16.4 %
	$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	16.6 %				
	VaR	16.7 %				
	CVaR	16.6 %				
$\alpha=5/5$	$\eta(\Xi)$	16.8 %	16.8 %	16.8 %	16.8 %	16.0 %
	$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	16.6 %				
	VaR	16.8 %				
	CVaR	16.6 %				

mitigar eventos extremos.

Cuadro 5.14: Diseño de información perfecta para Caso II: variabilidad en $\eta_T(\Xi)$ y fijando $T^{HS}(\Xi) = 150(^{\circ}C)$.

	$\eta_T(\Xi)$				
	90 %	85 %	80 %	75 %	70 %
$z_{C_3H_3F_5}$	0.197	0.218	0.197	0.074	0.197
$z_{C_5F_{12}}$	-	-	-	-	-
z_{C_4}	-	-	-	0.106	-
z_{C_5}	0.803	0.782	0.803	0.820	0.803
$\eta(\Xi)$	18.4 %	17.4 %	16.3 %	15.3 %	14.2 %
$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	16.3 %				

Cuadro 5.15: Diseño estocástico para Caso II: variabilidad en $\eta_T(\Xi)$ y fijando $T^{HS}(\Xi) = 150(^{\circ}C)$.

	$\eta_T(\Xi)$				
	90 %	85 %	80 %	75 %	70 %
$z_{C_3H_3F_5}$	-				
$z_{C_5F_{12}}$	0.957				
z_{C_4}	0.043				
z_{C_5}	-				
$\eta(\Xi)$	14.5 %	13.7 %	12.8 %	12.0 %	11.2 %
$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	12.8 %				

Cuadro 5.16: Diseño CVaR para Caso II: variabilidad en $\eta_T(\Xi)$ y fijando $T^{HS}(\Xi) = 150(^{\circ}C)$

		$\eta_T(\Xi)$				
		90 %	85 %	80 %	75 %	70 %
$\alpha=1/5$	$\eta(\Xi)$	14.5 %	13.7 %	12.8 %	12.0 %	11.2 %
	$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	12.8 %				
	VaR	11.9 %				
	CVaR	11.1 %				
$\alpha=2/5$	$\eta(\Xi)$	14.5 %	13.7 %	12.8 %	12.0 %	11.2 %
	$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	12.8 %				
	VaR	12.8 %				
	CVaR	11.6 %				
$\alpha=3/5$	$\eta(\Xi)$	14.5 %	13.7 %	12.8 %	12.0 %	11.2 %
	$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	12.8 %				
	VaR	12.8 %				
	CVaR	11.9 %				
$\alpha=4/5$	$\eta(\Xi)$	14.5 %	13.7 %	12.8 %	12.0 %	11.2 %
	$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	12.8 %				
	VaR	13.7 %				
	CVaR	12.4 %				
$\alpha=5/5$	$\eta(\Xi)$	14.5 %	13.7 %	12.8 %	12.0 %	11.2 %
	$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	12.8 %				
	VaR	14.8 %				
	CVaR	12.8 %				

Caso III: Incertidumbre en la temperatura de la fuente de calor y eficiencia de la turbina

En el último caso se quiere encontrar una mezcla óptima considerando incertidumbre en ambos parámetros, temperatura de la fuente de calor $T^{HS}(\Xi)$ y eficiencia

de la turbina $\eta_T(\Xi)$. Para esto, se crearon todas las posibles permutaciones de los 5 escenarios en cada caso para crear un conjunto de 25 escenarios. Como se puede mostrar en la Tabla 5.17, la mezcla óptima está compuesta de cerca de 40 % butano y 60 % n-pentano. Se puede notar que la eficiencia $\eta(\Xi)$ está en el rango 18.2 %-12.2 % y, como se espera, la mejor eficiencia es obtenida a $150^\circ C$ con una eficiencia de la turbina de 90 %, mientras que la peor eficiencia es observada a una temperatura de $130^\circ C$ y a una eficiencia de la turbina a 70 %. Algo interesante que se encontró es que las eficiencias de los escenarios fijando eficiencia de la turbina a 90 % y abarcando la temperatura de la fuente de calor son muy cercanas a las eficiencias de información perfecta mostradas en la Tabla 5.10. De manera similar, las eficiencias óptimas para los escenarios con temperatura de la fuente de calor fija a $150^\circ C$ y abarcando la eficiencia de la turbina son muy cercanas a las eficiencias de información perfecta mostradas en la Tabla 5.15. A partir de estos resultados se puede concluir que los diseños estocásticos de las Tablas 5.11 y 5.15 son soluciones locales y que la adición de mas escenarios ayuda a encontrar soluciones de alta calidad.

Los resultados para CVaR son mostrados en las Tablas 5.18 y 5.19. Como se puede ver, a medida que α disminuye, el peor caso de eficiencia se mejora de 12.5 % a 12.7 %, pero la eficiencia promedio es drásticamente reducida de 15.4 % a 12.7 %. Esto indica que las competencias (*trade-offs*) entre la eficiencia más alta y la más baja son fuertes. También esto hace hincapié en el punto de que tal vez sería preferible utilizar simplemente el diseño del valor esperado ya que los beneficios en la cola inferior de la eficiencia son insignificantes.

Cuadro 5.17: Diseño estocástico para Caso III: variabilidad en $\eta_T(\Xi)$ y $T^{HS}(\Xi)$.

Composición óptima de la mezcla					
$z_{C_3H_3F_5}$	-				
z_{C_4}	0.362				
z_{C_5}	0.638				
Eficiencia general del ciclo $\eta(\Xi)$					
	$\eta_T(\Xi)$				
$T^{HS}(\Xi)$	90 %	85 %	80 %	75 %	70 %
150	18.2 %	17.2 %	16.2 %	15.1 %	14.1 %
145	17.9 %	16.9 %	15.9 %	14.8 %	13.8 %
140	17.5 %	16.5 %	15.5 %	14.5 %	13.5 %
135	16.9 %	16.0 %	15.0 %	14.0 %	13.0 %
130	16.3 %	15.3 %	14.4 %	13.5 %	12.5 %
$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	15.4 %				

Cuadro 5.18: Diseño CVaR ($\alpha = 0,2$) para Caso III: variabilidad en $\eta_T(\Xi)$ y $T^{HS}(\Xi)$

Composición óptima de la mezcla					
$z_{C_3H_3F_5}$	0.028				
z_{C_4}	0.333				
z_{C_5}	0.639				
Eficiencia general del ciclo $\eta(\Xi)$					
	$\eta_T(\Xi)$				
$T^{HS}(\Xi)$	90 %	85 %	80 %	75 %	70 %
150	15.8 %	15.0 %	13.7 %	13.7 %	13.7 %
145	13.7 %	13.7 %	13.7 %	13.7 %	13.7 %
140	13.7 %	13.7 %	13.7 %	13.7 %	13.4 %
135	13.7 %	13.7 %	13.7 %	13.7 %	13.1 %
130	13.7 %	13.7 %	13.7 %	13.6 %	12.6 %
$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	13.7 %				
VaR	13.3 %				
CVaR	13.7 %				

Cuadro 5.19: Diseño CVaR ($\alpha = 0,0$) para Caso III: variabilidad en $\eta_T(\Xi)$ y $T^{HS}(\Xi)$

Composición óptima de la mezcla					
$z_{C_3H_3F_5}$	-				
z_{C_4}	0.18				
z_{C_5}	0.82				
Eficiencia general del ciclo $\eta(\Xi)$					
	$\eta_T(\Xi)$				
$T^{HS}(\Xi)$	90 %	85 %	80 %	75 %	70&
150	12.7 %	12.7 %	12.7 %	12.7 %	12.7 %
145	12.7 %	12.7 %	12.7 %	12.7 %	12.7 %
140	12.7 %	12.7 %	12.7 %	12.7 %	12.7 %
135	12.7 %	12.7 %	12.7 %	12.7 %	12.7 %
130	12.7 %	12.7 %	12.7 %	12.7 %	12.7 %
$\mathbb{E}[\eta(\Xi)]$	12.7 %				
VaR	12.7 %				
CVaR	12.7 %				

En términos del desempeño computacional, todos los modelos fueron implementados en GAMS y resueltos mediante CONOPT. Los problemas en el primero y segundo caso presentaron alrededor de 16,000 variables y fueron resueltas en un tiempo de 4 min. En el tercer caso, los problemas presentaron cerca de 80,000 y

fueron resueltas en un tiempo de 2 a 4 horas.

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo, se ha realizado el problema de diseño de fluidos orgánicos multicomponentes capaz de recuperar calor a un rango establecido de temperaturas y eficiencias de equipos. Este rango está definido en escenarios, para el estudio de incertidumbres en parámetros específicos y de esta manera obtener un diseño flexible.

El número de escenarios que se estudiaron para cada caso (parámetro incierto) fueron 5 y la probabilidad asignada fue una distribución normal entre 0 y 1. Además para cada caso se acopló la variable composición z_i , es decir, la variable composición definida sin dependencia del escenario, debido a que nos interesaba saber la composición óptima de la mezcla en todo el rango establecido del parámetro incierto.

Como se pueden observar en los resultados, cuando se consideran incertidumbres las eficiencias del ciclo disminuyen, esto debido a que el modelo de optimización debe encontrar una solución para todo el rango del parámetro incierto y por lo tanto restringe el resultado.

Los componentes que se seleccionaron para la mezcla fueron los mismos para cada caso, sin embargo, cuando el modelo de optimización encontró la composición óptima, algunos compuestos presentaron composición de 0, esto significa que la mezcla no incluye ese compuesto.

Por otra parte podemos notar que los parámetros inciertos que más afectan la eficiencia del ciclo son, la temperatura de la fuente de calor y la eficiencia de la turbina, ya que en esos parámetros se puede observar una mayor variabilidad de la eficiencia del ciclo.

La mejor eficiencia se obtuvo para una mezcla de 2 componentes, además podemos notar que utilizando agua para recuperar energía de una fuente de baja temperatura se obtiene una eficiencia menor, esto es cierto debido a que el agua sólo puede ser

usada para el procesamiento de las corrientes de alta temperatura (arriba de 370°C). Así que cuando la temperatura de la fuente de calor disminuye a baja temperatura ($< 370^{\circ}\text{C}$), la producción de energía se convierte ineficiente. Por lo tanto para la fuente de baja temperatura, el fluido de trabajo orgánico puede aumentar la eficiencia del ciclo y la producción de electricidad.

El problema de diseño se emitió como un problema de optimización estocástico no lineal y se incorporaron las medidas de riesgo para capturar escenarios extremos. Además se encontró que existe una fuerte competencia (trade-off) en el desempeño bajo diferentes condiciones operacionales y que las mezclas multicomponente pueden mejorar significativamente la flexibilidad.

Por otro lado se encontró que las temperaturas de la fuente de calor y la eficiencia de equipos tienen un fuerte efecto sobre la naturaleza de la mezcla de múltiples componentes a utilizar. También se encontró que las formulaciones de optimización estocástica pueden identificar mezclas que resisten la variabilidad y los escenarios extremos mientras se mantiene próximo al óptimo desempeño.

Como se pudo demostrar el diseño de mezclas orgánicas para un ciclo Rankine orgánico mejora la eficiencia del sistema y maximiza la energía a recuperar, además con el estudio y análisis de optimización estocástica para el modelo de optimización de energía del ciclo, en el cual se consideraron incertidumbres, se pudo obtener un diseño flexible, es decir, un diseño que sea factible para todo rango de parámetro establecido como incierto, y mediante las medidas de riesgo se analizaron dichas incertidumbres, por lo tanto se pudo obtener un diseño de un fluido que opere en condiciones de procesamiento más reales.

6.1. Contribuciones

El desarrollo de esta tesis fue de gran ayuda para realizar un artículo, cuyo título es: Un enfoque de optimización estocástica para el diseño flexible de fluidos orgánicos para sistemas de recuperación de calor de bajo grado, el cual se encuentra en revisión por la revista *Applied Energy*. Además, actualmente se está trabajando en otro artículo donde se aborda sólo la parte robusta del problema de optimización. De acuerdo a la literatura revisada aún no existen trabajos publicados sobre como abordar incertidumbres desde el punto de vista estocástico para la resolución de un problema de optimización de energía. Simplemente se ha hecho análisis de sensibilidad y estudios de parámetros inciertos de algunas propiedades de los fluidos de trabajo mediante método Montecarlo. Es por eso que cabe recalcar que en este tra-

bajo de tesis se realizó un estudio más amplio de estocasticidad y medidas de riesgo para el análisis de incertidumbres.

6.2. Trabajo futuro

Como parte de un futuro trabajo, se explorará el uso de resolvedores de optimización global para filtrar el mínimo local y se considerará otras medidas económicas y ambientales para analizar las competencias del desempeño del sistema. Así como estudiar incertidumbres en parámetros físicos del modelo termodinámico del ciclo Rankine orgánico (como podrían ser parámetros UNIFAC), aumentar el rango de los escenarios en el modelo estocástico y realizar estudios de descomposición matemática para el modelo de optimización cuando se implementen rangos grandes de escenarios.

Bibliografía

- [1] Aly Fouad A. y Lee LLOYD L. Self-consistent equations for calculating the ideal gas heat capacity, enthalpy, and entropy. *Fluid Phase Equilibria*, 6:169–179, 1981.
- [2] Cengel Y. A. y Boles M. A. *Thermodynamics: An engineering approach*. ISBN 978-0-07-352932-5, 2009.
- [3] Fredenslund A., L. Jones R., y Prausnitz J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, 21:1086–1099, 1975.
- [4] Ramos A. y Ceriola S. Optimizacion estocastica. En *Tesis Doctoral*, págs. 3–14. Universidad Politecnica de Madrid, 2016.
- [5] Shapiro A. Stochastic programming approach to optimization under uncertainty. *Math. Program.*, 112:183–220, 2008.
- [6] Shapiro A. Stochastic programming approach to optimization under uncertainty. *Math. Program.*, 112:183–220, 2008.
- [7] Saleh B., Koglbauer G., Wendland M., y Fischer J. Working fluids for low-temperature organic rankine cycles. *Energy*, 32:1210–1221, 2007.
- [8] Liu Bo-Tau, Chien Kuo-Hsiang, y Wang Chi-Chuan. Effect of working fluids on organic rankine cycle for waste heat recovery. *Energy*, 29:1207–1217, 2004.
- [9] Chang C. y Zhao X. A new generalized equation for predicting volumes of compressed liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 58:231–238, 1989.
- [10] Hung T. C., Shai T. Y., y Wang S. K. A review of organic rankine cycles (orcs) for the recovery of low-grade waste heat. *Energy*, 22:661–667, 1997.

- [11] Seader J. D., J. Henley E., y Keith R. D. *Separation Process Principles: Chemical and biochemical operations*. ISBN 978-0-470-48183-7, 2011.
- [12] Poling B. E., Prausnitz J. M., y O'Connell J. P. *The properties of Gases and Liquids*. ISBN 0-07-011682-2, 2001.
- [13] Kalvelagen Erwin. Two stage stochastic linear programming with gams. En <http://www.amsterdamoptimization.com/pdf/twostage.pdf>, págs. 1–17. 2003.
- [14] Cortes G. V. et al. *Combustibles sostenibles del siglo XXI*. 978-84-938762-4-1, 2013.
- [15] Edgar T. F., Himmelblau D. M., y Lasdon L. *Optimization of Chemical Processes*. ISBN 0-07-039359-1, 2001.
- [16] Andreasen J. G., Larsen U., Knudsen T., Pierobon L., y Haglind F. Selection and optimization of pure and mixed working fluids for low grade heat utilization using organic rankine cycles. *Energy*, 73:204–213, 2014.
- [17] Angelino G. y Colonna Di Paliano P. Multicomponent working fluids for organic rankine cycles (orcs). *Energy*, 23:449–463, 1998.
- [18] Shu G., Gao Y., Tian H., Wei H., y Liang X. Study of mixtures based on hydrocarbons used in orc (organic rankine cycle) for engine waste heat recovery. *Energy*, 74:428–438, 2014.
- [19] Yin H., S. Sabau A., C. Conklin J., McFarlane J., y Qualls A. L. Mixtures of sf6co2 as working fluids for geothermal power plants. *Applied Energy*, 106:243–253, 2013.
- [20] Papadopoulos A. I., Stijepovic M., y Linke P. On the systematic design and selection of optimal working fluids for organic rankine cycles. *Applied Thermal Engineering*, 30:760–769, 2010.
- [21] Papadopoulos A. I., Stijepovic M. Z., Linke Patrick, y Seferlis P. Molecular design of working fluid mixtures for organic rankine cycles. *Computer Aided Process Engineering*, 32:289–294, 2013.
- [22] Papadopoulos A. I., Stijepovic M. Z., Linke Patrick, y Seferlis P. Molecular design of working fluid mixtures for organic rankine cycles. *Computer Aided Process Engineering*, 32:289–294, 2013.

- [23] Papadopoulos A. I., Stijepovic M. Z., Linke Patrick, Seferlis P., y Voutetakis S. Toward optimum working fluid mixtures for organic rankine cycles using molecular design and sensitivity analysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52:12116–12133, 2013.
- [24] Papadopoulos A. I., Stijepovic M. Z., Linke Patrick, Seferlis P., y Voutetakis S. Toward optimum working fluid mixtures for organic rankine cycles using molecular design and sensitivity analysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52:12116–12133, 2013.
- [25] Frutiger J., Andreasen J., Liu W., Spliethoff H., Haglind F., Abildskov J., y Sin G. Working fluid selection for organic rankine cycles e impact of uncertainty of fluid properties. *Energy*, 109:987–997, 2016.
- [26] PLajorla J. Electricity from industrial waste heat using high-speed organic rankine cycle (orc). *International journal of production economics*, 41:227–235, 1995.
- [27] Smith J., Van Ness H. C., y Abbott M. M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. ISBN 978-970-10-6147-3, 2005.
- [28] Higle L. Julia. *Stochastic Programming: Optimization When Uncertainty Matters*. ISBN 1-877640-21-2, 2005.
- [29] Fischer K. y Gmehling J. Further development, status and results of the psrk method for the prediction of vapor-liquid equilibria and gas solubilities. *Fluid Phse Equilibria*, 121:185–206, 1996.
- [30] Yang K., Zhang H., Wang Z., Zhang J., Yang F., y Wang E. Study of zeotropic mixtures of orc (organic rankine cycle) under engine various operating conditions. *Energy*, 58:494–510, 2013.
- [31] A.I. Kalina. Method and apparatus for converting low temperature heat to electric power. <http://www.google.co.in/patents/US5029444>, 1991.
- [32] Riedel L. Extension of the theorem of corresponding states. iii. critical coefficient, density of saturated vapor, and latent heat of vaporization. *Chem. Ing. Tech.*, 26:679–683, 1954.

- [33] Wang J. L., Zhao L., y Wang X. D. A comparative study of pure and zeotropic mixtures in low-temperature solar rankine cycle. *Applied Energy*, 87:3366–3373, 2010.
- [34] You-Rong L., Mei-Tang D., Chun-Mei W., Shuang-Ying W., y Liu Ch. Potential of organic rankine cycle using zeotropic mixtures as working fluids for waste heat recovery. *Energy*, 77:509–519, 2014.
- [35] Zhao Li y Bao J. Thermodynamic analysis of organic rankine cycle using zeotropic mixtures. *Applied Energy*, 130:748–756, 2014.
- [36] Habka M. y Ajib S. Evaluation of mixtures performances in organic rankine cycle when utilizing the geothermal water with and without cogeneration. *Applied Energy*, 154:567–576, 2015.
- [37] Sadeghi M., Nemati A., Ghavimi A., y Yari M. Thermodynamic analysis and multi-objective optimization of various orc (organic rankine cycle) configurations using zeotropic mixtures. *Energy*, 109:791–802, 2016.
- [38] Watson K. M. Prediction of critical temperatures and heats of vaporization. *Industrial and Engineering Chemistry*, 23:360–364, 1931.
- [39] Galanis N., Cayer E., Roy P., Denis E. S., y Desilets M. Electricity generation from low temperature sources. *IJournal of Applied Fluid Mechanics*, 2:55–67, 2009.
- [40] Palma-Flores O., Flores-Tlacuahuac A., y Canseco-Melchor G. Optimal molecular design of working fluids for sustainable low-temperature energy recovery. *Computers and Chemical Engineering*, 72:334–349, 2015.
- [41] Collings P., Yu Z., y Wang E. A dynamic organic rankine cycle using a zeotropic mixture as the working fluid with composition tuning to match changing ambient conditions. *Applied Energy*, 171:581–591, 2016.
- [42] Gang P., Jing L., y Jie J. *Solar Collectors and Panels, Theory and Applications*. ISBN 978-953-307-142-8, 2010.
- [43] Molina-Thierry D. P. y Flores-Tlacuahuac A. Simultaneous optimal design of organic mixtures and rankine cycles for low-temperature energy recovery. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54:3367–3383, 2015.

- [44] Thipwiwatpotjana P. Linear programming problems for generalized uncertainty. En *Thesis Doctoral*, págs. 1–10. University of Colorado Denver, 2001.
- [45] Linke Patrick, Papadopoulos A. I., y Seferlis Panos. Systematic methods for working fluid selection and the design, integration and control of organic rankine cycles-a review. *Energies*, 8:4755–4801, 2015.
- [46] Liu Q., Shen A., y Duan Y. Parametric optimization and performance analyses of geothermal organic rankine cycles using r600a/r601a mixtures as working fluids. *Applied Energy*, 148:410–420, 2015.
- [47] Wang Z. Q., Zhou N. J., Guo J., y Wang X. Y. Fluid selection and parametric optimization of organic rankine cycle using low temperature waste heat. *Energy*, 40:107–115, 2012.
- [48] Birge J. R. y Louveaux F.. *Introduction to Stochastic Programming*. ISBN 978-1-4614-0236-7, 2011.
- [49] Rockafellar T. R., Uryasev S., y Zabarankin M. Deviation measures in risk analysis and optimization. En *Research Report*, págs. 1–27. 2002.
- [50] Rockafellar T. R., Uryasev S., y Zabarankin M. Generalized deviations in risk analysis. *Finance and stochastic*, 10:51–74, 2006.
- [51] Chaintanya Prasad G. S., Suresh Kumar C., Srinivasa Murthy S., y Venkatarathnam G. Performance of an organic rankine cycle with multicomponent mixtures. *Energy*, 88:690–696, 2015.
- [52] Quolin S., Van Den Broek M., Declaye S., Dewallef P., y Lemort V. Techno-economic survey of organic rankine cycle (orc) systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22:168–186, 2013.
- [53] Uryasev Stanislav. Conditional value at risk: Optimization algorithms and applications. En *Financial Engineering News*, págs. 1–6. University of Florida, 2000.
- [54] Ayu T. T., Hailu M. H., y Atnaw S. M. Energy audit and waste heat recovery system design for a cement rotary kiln in ethiopia: A case study. *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*, 12:2983–3002, 2015.

- [55] Holderbaum T. y Gmehling J. Psrk: A group contribution equation of state based on unifac. *Fluid Phse Equilibria*, 70:251–265, 1991.
- [56] Rockafellar R. T. Optimization under uncertainty. En *Lecture notes*, págs. 2–46. University of Washington, 2001.
- [57] Yamada T. y Gunn R. D. Saturated liquid molar volumes. the rackett equation. *Journal of Chemical Engineering Data*, 18:234–236, 1973.
- [58] Yamamoto T., Furuhashi T., Arai N., y Mori K. Design and testing of the organic rankine cycle. *Energy*, 26:239–251, 2001.
- [59] Long Le V., Kheiri A., Feidt M., y Pelloux-Prayer S. Thermodynamic and economic optimizations of a waste heat to power plant driven by a subcritical orc (organic rankine cycle) using pure or zeotropic working fluid. *Energy*, 78:622–638, 2014.
- [60] Maizza V. y Maizza A. Working fluids in non-steady flows for waste energy recovery systems. *Applied Thermal Engineering*, 16:579–590, 1996.
- [61] Sahinidis N. V. Optimization under uncertainty: state-of-the-art and opportunities. *Computers and Chemical Engineering.*, 28:971–983, 2004.
- [62] Husband W. W. y Beyene A. Low-grade heat-driven rankine cycle, a feasibility study. *International Journal of Energy Research*, 32:1373–1382, 2008.
- [63] Dian xun L., Shu sheng Z., y Gui hua W. Selection of organic rankine cycle working fluids in the low-temperature waste heat utilization. *Journal of Hydrodynamics*, 27:458–464, 2015.
- [64] Feng Y., Hung T., Zhang Y., Li B., Yang J., y Shi Y. Performance comparison of low-grade orcs (organic rankine cycles) using r245fa, pentane and their mixtures based on the thermoeconomic multi-objective optimization and decision makings. *Applied Energy*, 93:2018–2029, 2015.
- [65] Feng Y., Zhang Y., Li B., Yang J., y Shi Y. Sensitivity analysis and thermoeconomic comparison of orcs (organic rankine cycles) for low temperature waste heat recovery. *Energy*, 82:664–677, 2015.